

• العلوم الأساسية

# أساسيات الكيمياء الفيزيائية

د. حسن أحمد شحاتة • د. محمد فكري الهادي

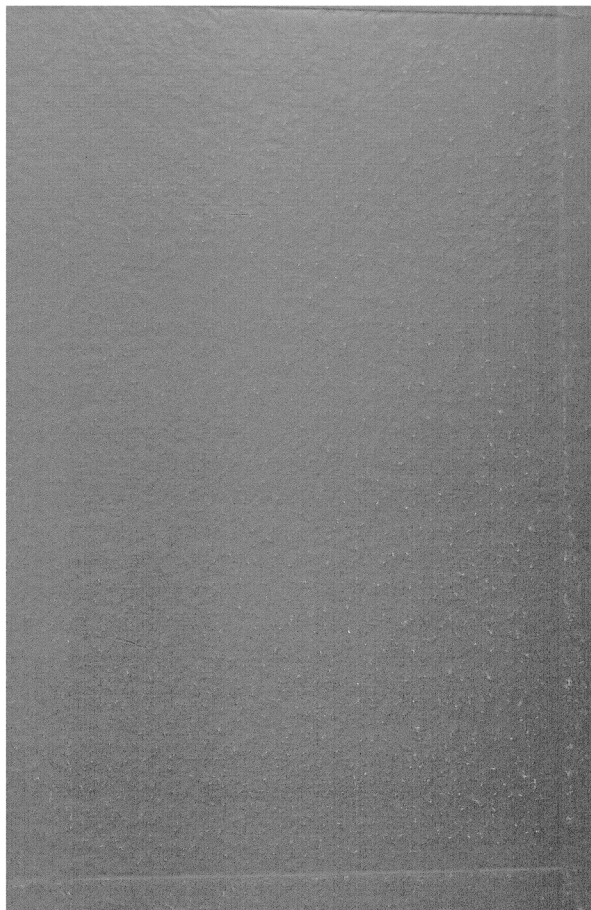


المنشأة والنشر والتوزيع  
مكتبة الدار العربية للكتاب

www.nandedtmisr.com



مكتبة الدار العربية للكتاب









# أساسيات الكيمياء الفيزيائية

مكتبة الدار العربية للكتاب • دار نهضة مصر

---

### الهيئة الاستشارية

---

- أ.د. إبراهيم محمد يوسف غالى - أستاذ الرياضيات - كلية العلوم - جامعة الأزهر .  
أ.د. ياهر عبد الحميد القليوبى - أستاذ علم الجيولوجيا - كلية العلوم - جامعة عين شمس .  
أ.د. حسن أحمد شحاتة - أستاذ الكيمياء الفيزيائية - كلية العلوم - جامعة الأزهر .  
أ.د. حمزة أحمد السيد الشبكة - أستاذ علم الحيوان - كلية العلوم - جامعة عين شمس .  
أ.د. رأفت كامل واصف - أستاذ الفيزياء - كلية العلوم - جامعة القاهرة .  
أ.د. سيد ثابت عبد الرحيم - أستاذ الكيمياء الفيزيائية - كلية العلوم - جامعة عين شمس .  
أ.د. صبرى صادق أحمد الصيرفى - أستاذ علم الحيوان - عميد كلية العلوم - جامعة الزقازيق .  
أ.د. عبد الجليل عبد الحميد على هويدى - أستاذ الجيولوجيا - كلية العلوم - جامعة الأزهر .  
أ.د. عبدالرؤف فريد الحفناوى - أستاذ الرياضيات - كلية العلوم - جامعة الزقازيق .  
أ.د. عبدالعال حسن مباشر - أستاذ علم النبات - كلية العلوم - جامعة أسيوط - نائب رئيس الجامعة سابقاً .  
أ.د. محمد إبراهيم أحمد على - أستاذ علم النبات - كلية العلوم - جامعة القاهرة .  
أ.د. منى صلاح الدين حسن طلعت - أستاذ الفيزياء الحيوية - كلية العلوم - جامعة عين شمس .

---

### الانشــراف العام

---

- محمد رشاد - المدير العام - مكتبة الدار العربية للكتاب .  
داليا إبراهيم - المدير العام - دار نهضة مصر .  
أ.د. حسن أحمد شحاتة - مقرر الهيئة الاستشارية .  
محمد حجى - المشرف الفنى .  
زكريا القاضى - المراجعة اللغوية .  
محمد طنطاوى - الإنتاج

# أساسيات الكيمياء الفيزيائية

---

د. حسن أحمد شحاتة      ♦      د. محمد فكري الهادي

---

مكتبة السدار العربية للكتاب	شركة نهضة مصر للطباعة والنشر والتوزيع
الإدارة العامة:	الإدارة العامة:
16 شارع عبد الخالق ثروت - القاهرة	21 شارع أحمد عرابي - المهندسين - الجيزة
ص. ب: 2022 - بريقا : دار شانو - القاهرة	ص. ب: 20 - إمبابة
تليفون وفاكس : 3936743	تليفون : 3466434 - 3472864
E-mail: info@almasriah.com	فاكس: 3462576
www. almasriah.com	E-mail: publishing@nahdetmisr.com
رقم الإيداع : 14323 / 2003 - الترخيم الدولي : 0-218-293-977	
الطبعة الأولى : ذو القعدة 1423 هـ - يناير 2002م	
الطبعة الثانية : رمضان 1425 هـ - أكتوبر 2004م	
الغلاف والتصميم: محمد حجي	

## إهداء

إلى كل طالب علم في أى مكان  
إلى كل طالب محب يدرس الكيمياء  
نعدى إليه هذا المرجع  
في الكيمياء الفيزيائية  
داحيه الله - عز وجل  
أن يكون فيه العون  
والوسيلة ..  
لتدريج جيل من العلماء  
في كافة المواقف .

المؤلفان



بسم الله الرحمن الرحيم

### ◆ لماذا هذه السلسلة ◆

لقد كانت هناك دوافع كبيرة وكثيرة تدفعنا إلى إصدار هذه السلسلة عن العلوم الأساسية في : علم الكيمياء - علم الفيزياء - علم الرياضيات - علم النبات - علم الحيوان - علم الجيولوجيا ، باللغة العربية ، دوافع تجاوزت بكثير تلك المصاعب الجسام التي عانينا بعضاً منها ، ولاننا نعانى بعضها الآخر .. تلك المتاعب التي تفرضها طبيعة إصدار مثل هذه الأعمال الضخمة المتشعبة الإنتاج ... الباهظة التكاليف ... الرفيعة المستوى والمتميزة .. والتي استلزمت التعاون الوثيق بين مكتبة الدار العربية للكتاب بمالديها من سبق وتميز في دنيا النشر ودار نهضة مصر للطباعة والنشر والتوزيع ، بما لها من باع طويل واقتدار في مجال النشر الإلكتروني بكل تقنياته ومستحدثاته.

وقد تمثلت الإجابة عن السؤال الذي يخطر ببال الجميع : زملاء في ميدان النشر ... مؤلفين يشاركوننا المسيرة ... قراء نعتز بتواصلهم معنا ، في كل مانقدمه لهم من إصدارات جديرة بقولهم ... في المحاور التالية :

\* الإيمان العميق بالدور الحيوي الذي تسهم به هذه العلوم الأساسية في إحداث نهضة علمية لامتنا العربية ، التي أصبحت في أشد الحاجة لتحقيق طفرة علمية ؛ كي تلحق بالول المتقدمة ، التي أخذت من الحضارة العربية والإسلامية العلوم الأساسية ونهضت بها ، وتألخنا نحن عنها ؛ نتيجة ذلك الفقر الشديد الذي تعاني منه المكتبة العربية في نشر العلوم الأساسية باللغة العربية ... دون أن يسحب ذلك على دعوة إلى إهمال اللغة الأصلية التي تصدر بها هذه العلوم ، لما في ذلك من دعوة إلى الانغلاق والتقوقع ، لتليق مطلقاً ، بطلاب علم ومعرفة ، تتجدد أبعادهما في كل لحظة نعيشها .. وتتوالى انشطاراتهما في كل ثانية من حوانا .

\* إن إصدار هذه السلسلة باللغة العربية ، بعد إسناد مسئولية هذه الإصدارات العلمية الراقية المستوى إلى كبار الأساتذة الأجلاء ، المشهود لهم بالمكانة العلمية والخبرة الأكاديمية ، التي حرصنا - كل الحرص - على أن تتضمن هذه المسئولية وجود هيئة استشارية ، على أعلى مستوى ، ترشح أكثر من أستاذ في التخصص الواحد ، ويقوم بتحكيم المادة العلمية ، وإجازة مايتفق منها وقواعد النشر ، مع القيام بكل أعمال التنسيق والمتابعة ... إن الاحتكام إلى هذه المنظومة بكل تشابكاتها وأبعادها ليضمن للقارئ - المتخصص وغير المتخصص - مادة رفيعة المستوى ، وتواصلأ مع أحدث ماوصل إليه كل علم من العلوم ، التي تتضمنها إصدارات هذه السلسلة ، لنكمل مسيرة من سبقونا في نشر هذه العلوم الأساسية باللغة العربية ، الأمر الذي يضمن المواكبة لكل دقائق مستحدثة ونظريات مستجدة في هذه العلوم .

\* إن توجيه إصدارات هذه السلسلة إلى طلاب الجامعات والمعاهد بمصر وكافة البلدان العربية ، الذين يدرسون بكميات العلوم والتربية والزراعة والفرق الأولى والإعدادية بكميات الطب وطب

الأسنان والصيدلة ... ذلك التوجيه المسبق بالحرص على ضرورة أن تغطي كل إصدارات جميع المفردات والعناوين والموضوعات التي يمكن أن تخاطب اهتمام أي طالب جامعي ، بأسلوب علمي دقيق ولغة سليمة ... ليضمن استفادة الطلاب - على اختلاف دراساتهم أو جنسياتهم - الكاملة من الإصدار ... كل ذلك في إشارة واضحة إلى ما انتوينا تحقيقه من البداية : العمل على تكوين الطالب الباحث ، القادر على نهل المعرفة من منابعها ومصادرها الحقيقية بون تشويه أو تزويد .

\* لقد حرصنا على أن تتضمن كل إصدارات من هذه السلسلة :

- جزءاً خاصاً بالمسائل والتمارين المحولة في نهاية كل فصل أو باب ، كلما كان ذلك ممكناً وضرورياً .
- جزءاً خاصاً بالأسئلة العامة والمسائل غير المحولة في نهاية كل فصل أو باب ؛ حتى يتمكن الطالب من أن يقيم مدى تحصيله .
- تثبيت الكتاب بالملاحق والجداول الخاصة .
- الإشارة إلى الكتب والمراجع ، التي يمكن للدارس أن يرجع إليها ؛ للمزيد من الإطلاع .
- تزويد الأشكال والرسومات بالإيضاحات اللازمة .
- ضرورة ذكر المراجع والمصادر العربية والأجنبية التي تمت الاستعانة بها ، مع ضرورة توضيح ذلك في النص والهوامش .
- ضرورة وجود ملحق كامل للمصطلحات التي تتناولها الإصدار ، باللغتين العربية والإنجليزية .

... كل هذا الحرص ليدل - بشكل واضح - على رغبتنا في أن نصل بالعمل إلى أعلى مستوياته؛ لتحقيق لطلابنا الجامعي الأدوات والوسائل ، التي تعدده خير إعداد لمواصلة رحلة البحث والعطاء ، والقدرة على التواصل مع تلك التظاهرات العلمية المتتابة ، المضطربة ، والأخذة في النمو والتسارع .

\* مجارة أحدث تقنيات العصر ، في القيام بإصدار «C.D» ملحقة بكل ما يصدر بهذه السلسلة من مؤلفات ، تتيح للطالب في الوقت نفسه أن يرى مادة الكتاب ونظريات وما يعرض من علوم ومعارف متجسدة أمامه ... يسمعها ويراه ويتابعها في شكل حي ، وتمنحه الفرصة لأن يقف على مستوى أدائه وتحصيله من خلال تقييمه الذاتي لتحصيله ، مما يخلق لديه فرصة رائعة لأن يتفوق في هذا الفرع من العلم ؛ نتيجة سرعة الاستيعاب والفهم الدقيق بمكونات كل جزء من أجزاء الإصدار... \* وفي النهاية ... نصل إلى ذلك المحور ، الذي يحونا دائماً في كل أعمالنا ، ألا وهو مسئوليتنا نحو قارئنا ومعلمنا وأمتنا العربية بأسرها ... وإغتنا الأصيلية الغالية ... التي ندعو الله أن يحفظها دائماً لغة العلم والحضارة والعطاء .... فقد كنا سادة لحضارة بني الإنسان ... ولا نظن أن العودة إلى تلك المكانة مستحيلة ....

والله ولي التوفيق .....

الناشران



## ◆ تقديم ◆

يسرنا أن نقدم لأبنائنا ، طلاب الجامعة في مصرنا والوطن العربي بأسره ، هذه الإصدار الأولى من «سلسلة العلوم الأساسية» ، والتي تأتي ثمرة جهد خلاق مبدع ، تقوم به كل من «مكتبة الدار العربية للكتاب» ، و«دار نهضة مصر للطباعة والنشر والتوزيع» ، بهدف توفير مرجع علمي رفيع المستوى باللغة العربية ، بأسلوب علمي سهل وشيق ، يتسم بملامة العرض وحسن التتويب .....

والكتاب يحتوى على شرح واف لأساسيات الكيمياء الفيزيائية ، يتناول جميع فروعها ، بدءاً من الاتزان الكيميائي والاتزان الأيوني ، والديناميكا الحرارية ، والكيمياء الحرارية ، ومروراً بالمحاليل وخواصها المترابطة وحركية وميكانيكية التفاعلات الكيميائية ، وانتهاءً بالكيمياء الكهربائية والظاهرة السطحية والمحاليل الغروية وقاعدة الصنف والكيمياء الضوئية ... كل ذلك من خلال اثني عشر فصلاً ، تشكل بنية هذا الكتاب...

ومما لاشك فيه أن محتوى كهذا يجعل الكتاب مرجعاً علمياً مهماً ، كمدخل لاغنى عنه ، فى علم الكيمياء الفيزيائية ... كما يجعله إثراءً للمكتبة العربية فى هذا الفرع من الكيمياء ؛ إذ إنه يتيح الفرصة للطلاب ، دارسى الكيمياء - على اختلاف تخصصاتهم - فى أن يجدوا مرجعاً جيد المستوى .

والكتاب - فى ثانيا ذلك - يحفل بأهم الأساسيات والاستخدامات والتعاريف المهمة لهذا العلم ؛ إذ يتضمن شرحاً وافياً لكل النظريات المتعلقة بكل موضوع من موضوعاته ، كما يحتوى على عدد وفير من الأشكال والرسوم التوضيحية التى تساعد على فهم الموضوع ، مدعمة بعدديد من الأمثلة والمسائل المحولة والأسئلة العامة عقب نهاية كل موضوع ... إضافة إلى وجود مسرد بالمفردات ، التى وردت عبر فصول الكتاب ، باللغتين الإنجليزية والعربية ... ويتوج كل هذا الجهد الخلاق بـ (CD) ، تجعل الطالب قادراً على أن يرى موضوعات الكتاب ، متجسدة أمامه ، فى مزيد من التلقى والاستيعاب ، والإثراء لمسائل وأسئلة الكتاب .

وإنما إذ نقدم كتابنا هذا لطلابنا وباحثينا ... إنما يحوبنا أمل عظيم فى أن نكون قد وفقنا فى الإسهام فى تعويض بعض من نقص شديد ، تعاني منه مكتبتنا العربية ، فى تأليف العلوم الأساسية ، التى لاغنى عنها ، باللغة العربية ...

والله من وراء القصد

الهيئة الاستشارية - علم الكيمياء

أ. د. سيد ثابت عبد الرحيم - أ. د. حسن أحمد شحاتة

## مقدمة

الحمد لله الذى علم بالقلم ، علم الإنسان ما لم يعلم . والصلاة والسلام على سيدنا محمد النبى  
الأمى الذى علم البشرية جمعاء ، وعلى آله وصحبه وسلم . ويعد ...

فإنه يسرنا أن نقدم هذا الكتاب فى الكيمياء الفيزيائية إلى المكتبة العربية ، وأن نضعه بين أيدي  
دارسى الكيمياء فى كل مكان من وطننا العربى الكبير ؛ بغية المشاركة فى تسهيل تدريس العلوم باللغة  
العربية ، وتوفير المراجع اللازمة لتحقيق هذا الهدف النبيل ، الذى نسعى إليه لوضع اللبنة الحقيقية نحو  
تأهيل جيل من العلماء يحقق للأمة العربية أمجادها .

ويعد علم الكيمياء الفيزيائية أحد فروع الكيمياء المهمة ، والذى يهتم بدراسة عديد من النظريات  
والقوانين ، والتي تحكم وتفسر عديدا من التغيرات الفيزيائية والظواهر الطبيعية .

ويتضمن هذا الكتاب شرحا وأفيا لموضوعات : الاتزان الكيميائى ، والاتزان الأيونى ، والكيمياء  
الحرارية ، والديناميكا الحرارية ، والمحاليل ، والخواص المترابطة للمحاليل المخففة ، والكيمياء الحركية ،  
والكيمياء الكهربية ، والكيمياء الضوئية ، والسطوح والمحاليل الغروية (الغروانيات) ، وقاعدة الصنف .

وقد راعينا أن يكون الشرح مدعماً بالأمثلة ، التى توضح المعنى المقصود وتؤكد، وكذلك بعديد من  
المسائل المحلولة ، التى تساعد الطالب على تفهم القوانين وتطبيقاتها . وحرصنا على تقديم مجموعة من  
الأسئلة والمسائل على كل فصل ؛ بهدف مساعدة الطالب فى تقييم نفسه بنفسه ، وحتى يجد الطالب  
الفرصة لاختبار قدراته فى ما تم دراسته وتحصيله

وأخيراً ندعو الله سبحانه وتعالى أن يكون هذا الكتاب عوناً لكل طالب علم ، وأن نكون قد وفقنا إلى  
تقديم مرجع باللغة العربية فى أحد العلوم المهمة ، وهو علم الكيمياء الفيزيائية ، يسهم فى تعويض بعض  
جوانب النقص فى المكتبة العلمية العربية .

والله ولى التوفيق ،

المؤلفان

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

﴿ إِنَّمَا يَخْشَى اللَّهَ مِنْ عِبَادِهِ الْعُلَمَاءُ ﴾

صدق الله العظيم

{فاطر ٢٨}



## المحتويات

5	إهداء .....
7	تقديم .....
25	♦ الفصل الأول : الاتزان الكيميائي .....
27	التفاعلات الكيميائية : .....
27	أ - تفاعلات غير انعكاسية .....
27	ب - تفاعلات انعكاسية . .....
27	1 - التفاعلات الانعكاسية المتجانسة . .....
28	2 - التفاعلات الانعكاسية غير المتجانسة . .....
28	التفاعلات الانعكاسية والاتزان الكيميائي . .....
29	حالة الاتزان الكيميائي . .....
30	قانون فعل الكتلة . .....
33	ثابت الاتزان . .....
34	العلاقة بين ثابتي الاتزان $K_p$ & $K_c$ .....
36	طبيعة العلاقة بين $K_p$ & $K_c$ . .....
36	أولا : التفاعلات المصحوبة بزيادة في أعداد جزيئات المواد الناتجة . .....
36	ثانيا : التفاعلات المصحوبة بنقص في أعداد جزيئات المواد الناتجة .....
37	ثالثا : التفاعلات التي لا يصاحبها تغير في أعداد الجزيئات . .....
38	مداولات حالة الاتزان الكيميائي . .....
39	الاستدلال على اتجاه التفاعل . .....
39	التنبؤ باتجاه سريان التفاعل . .....
41	مبدأ لوشاتيليه : .....
42	1 - تأثير التركيز . .....
42	2 - تأثير الضغط . .....
44	3 - تأثير درجة الحرارة : .....
44	أ - التفاعلات الطاردة للحرارة . .....
45	ب - التفاعلات الماصة للحرارة . .....

45	تأثير إضافة العوامل الحفازة .....
46	أسئلة ومسائل عامة . .....
49	♦ الفصل الثاني : الاتزان الأيوني .....
51	الإلكتروليتات .....
52	تفكك الإلكتروليتات الضعيفة : .....
52	أ - تفكك الأحماض الضعيفة . .....
54	ب - تفكك القواعد الضعيفة . .....
54	تفكك الأحماض عديدة البروتون : .....
55	أ - تفكك الأحماض ثنائية البروتون . .....
55	ب - تفكك الأحماض ثلاثية البروتون . .....
57	الحاصل الأيوني للماء $(K_w)$ . .....
58	الرقم الهيدروجيني (الأس الهيدروجيني) .....
58	الرقم (الأس) الهيدروكسيلي . .....
59	الرقم الهيدروجيني للأحماض والقواعد والأملاح : .....
59	أ - في حالة المحاليل المتعادلة . .....
59	ب - في حالة المحاليل الحمضية . .....
59	ج - في حالة المحاليل القاعدية . .....
60	العلاقة بين $pH$ و $pOH$ . .....
61	أمثلة ومسائل محلولة على $pH$ و $pOH$ . .....
63	المحاليل المنظمة . .....
63	تأثير إضافة قليل من حمض قوى أو قاعدة قوية إلى محلول منظم . .....
64	حساب قيمة $(pH)$ لمحلول منظم . .....
66	أمثلة محلولة . .....
67	الأدلة . .....
68	ميكانيكية (آلية) عمل الأدلة في الأساط الحمضية والقاعدية : .....
68	أ - دليل الفينول فيثالين . .....
69	ب - دليل الميثيل البرتقالي . .....
69	تأثير الأيون المشترك . .....
70	التحلل المائي للألاح (التصنيق) : .....
71	أولاً : تميؤ ملح مشتق من تعادل حمض قوى مع قاعدة قوية . .....
71	ثانياً : تميؤ ملح مشتق من تعادل حمض ضعيف مع قاعدة قوية . .....

72	ثالثاً : تمييز ملح مشتق من تعادل حمض قوى مع قاعدة ضعيفة .....
72	رابعاً : تمييز ملح مشتق من تعادل حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة .....
73	الانتران الأيونى غير المتجانس .....
73	حاصل الإذابة للمح شحيح الزوبان .....
74	أهمية حاصل الإذابة فى عمليات الترسيب .....
76	أمثلة محلولة .....
79	أسئلة ومسائل عامة .....

81	♦ الفصل الثالث : الديناميكا الحرارية .....
83	علم الديناميكا الحرارية .....
83	تلقائية التفاعل .....
84	النظام وأنواعه : .....
85	أولاً : النظام المفتوح . .....
85	ثانياً : النظام المغلق .....
85	ثالثاً : النظام المعزول . .....
86	الخواص الماكروسكوبية والميكروسكوبية .....
86	الخواص الماكروسكوبية : .....
86	أ - خواص داخلية . .....
86	ب - خواص خارجية .....
87	عمليات الديناميكا الحرارية : .....
87	1 - عملية أيزوثيرمالية . .....
87	2 - عملية أدياباتية . .....
87	3 - عملية أيزوباريكية . .....
87	4 - عملية أيزوكورية . .....
87	5 - عملية مغلقة (دائرية) . .....
88	العمليات العكسية وغير العكسية .....
88	الطاقة وأشكالها .....
90	الطاقة والحرارة .....
91	الحالة الحركية والطاقة الحركية .....
91	علاقة الطاقة والكتلة لأينشتاين . .....
91	الحالة الداخلية والطاقة الداخلية للجسم . .....
92	تجارب جيمس جول .....

93	شغل الضغط - الحجم (الشغل المبذول عند التمدد) :
93	أولا : الشغل المبذول عند ضغط خارجي ثابت .
94	ثانيا : الشغل المبذول عند ضغط خارجي متغير (غير ثابت) .
95	العمليات الانعكاسية - تبخر سائل .
97	الشغل الأقصى للتمدد ثابت درجة الحرارة .
100	التمدد الأدياباتيكي لغاز .
101	القانون الصفري للديناميكا الحرارية .
101	القانون الأول للديناميكا الحرارية .
102	الطاقة الداخلية .
103	دالة الحالة .
105	اعتماد $q$ و $W$ على المسار .
107	حرارة التفاعل عند حجم ثابت .
107	المحتوى الحراري (الإنتالبي) .
108	حرارة التفاعل عند ضغط ثابت .
108	العلاقة بين كميتي الحرارة عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت ( $q_p$ & $q_v$ ) .
112	أسئلة ومسابقات عامة .
115	♦ الفصل الرابع : الكيمياء الحرارية
117	مقدمة .
117	وحدة الحرارة .
117	قياس الحرارة للمصاحبة للتفاعل الكيميائي .
117	الحرارة النوعية لمادة .
118	الحرارة النوعية للماء .
118	السعة الحرارية لمادة .
118	السعة الحرارية الجزيئية .
118	المسعر الحراري .
119	طريقة قياس الحرارة المنطلقة في تفاعل احتراق عينة باستخدام مسعر القنبيلة .
122	حرارة التفاعل والمحتوى الحراري .
123	الظروف القياسية .
123	حرارة التفاعل .
124	أنواع حرارت التفاعل :
124	حرارة التكوين .



126	حرارة الاحتراق .
126	حرارة التعادل .
127	حرارة الذوبان .
128	العمليات التي تصاحب عملية الذوبان .
128	أنواع أخرى من الحرارة :
128	1 - حرارة تكوين نترات غازية .
129	2 - حرارة تكوين الأيونات في المحلول المائي .
129	3 - طاقة الرابطة .
130	4 - حرارة الهدرجة .
130	5 - حرارة الانصهار .
130	6 - حرارة التبخر .
130	7 - حرارة التسامي .
130	العوامل التي تؤثر على حرارة التفاعل :
131	أ - الظروف التي يحدث عندها التفاعل .
132	ب - كمية المواد المتفاعلة .
133	ج - الحالة الفيزيائية (الطبيعية) لكل من المواد المتفاعلة والنتيجة .
133	د - الحرارة النوعية للمواد أو السعة الحرارية .
135	هـ - تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل .
138	قوانين الكيمياء الحرارية :
138	- قانون لافوازييه - لابلان .
138	- قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت .
140	- أمثلة محلولة على تطبيق قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت .
143	أسئلة ومسائل عامة .
145	♦ الفصل الخامس : المحاليل
147	مقدمة .
147	أنواع المحاليل .
148	تكوين المحلول .
148	طبيعة المحاليل .
149	عملية الإذابة .
151	إنتالبي الإذابة .
152	تأثير درجة الحرارة والضغط على الإذابة .

154	طرق التعبير عن تركيز المحلول :
154	أ - النسبة المئوية بالوزن .
155	ب - النسبة المئوية بالحجم .
155	ج - العيارية (التركيز العياري) .
156	د - المولارية (التركيز المولارى) .
157	هـ - المولالية (التركيز المولالى) .
158	و - الكسر الجزيئى .
160	محاليل الغازات فى السوائل :
160	1 - غازات تامة التويان .
160	2 - غازات شحيحة التويان .
160	العوامل المؤثرة على تويان الغازات فى السوائل :
160	1 - طبيعة كل من الغاز والسائل .
161	2 - درجة الحرارة .
162	3 - الضغط .
165	محاليل السوائل فى السوائل
165	أولاً : السوائل تامة الامتزاج .
165	1 - المحاليل المثالية .
165	قانون راوولت .
167	مخطط (الضغط البخارى - التركيب) للمحاليل المثالية .
168	2 - المحاليل غير المثالية .
169	أ - المحاليل ذات الحيود الموجب .
170	ب - المحاليل ذات الحيود السالب .
171	ثانياً : السوائل محدودة الامتزاج .
171	تأثير درجة الحرارة على السوائل محدودة الامتزاج :
172	1 - محاليل ذات نهاية عظمى .
173	2 - محاليل ذات نهاية صغرى .
173	3 - محاليل ذات نهايتين صغرى وعظمى .
174	تأثير المواد الغريبة (الشوائب) على درجة الحرارة الحرجة للمحلول .
174	ثالثاً : السوائل عديمة الامتزاج .
177	تقطير سائلين عديمى الامتزاج .
179	محاليل المواد الصلبة فى السوائل .
179	العوامل التى تؤثر على ذوبانية المواد الصلبة فى السوائل :

180	1- طبيعة كل من المذيب والمذاب .
180	أ - طبيعة المذيب (السائل) .
180	ب - طبيعة المذاب
181	2- درجة الحرارة
184	أسئلة ومسائل عامة
185	♦ الفصل السادس : الخواص المترابطة للمحاليل المخففة
187	الخواص المجمع (المترابطة) :
188	1 - الانخفاض فى الضغط البخارى
190	2 - الارتفاع فى نقطة الغليان
194	3 - الانخفاض فى نقطة التجمد
197	4- الخاصية الأسموزية (الضغط الأسموزى)
199	معامل فانت هوف
201	العلاقة بين معامل فانت هوف ودرجة تفكك الإلكتروليت
203	أسئلة ومسائل عامة
205	♦ الفصل السابع : حركية وآلية التفاعلات الكيميائية
207	مقدمة
207	سرعة التفاعل الكيميائى
208	الطرق العملية فى حركية التفاعلات
209	رتبة التفاعل
210	جزيئية التفاعل
212	ميكانيكية (آلية) التفاعل الكيميائى
213	تعيين رتبة التفاعل وثابت السرعة :
213	أ - المعادلة التكاملية للسرعة للتفاعلات أحادية الرتبة
214	طرق تعيين ثابت السرعة فى التفاعلات أحادية الرتبة
216	ب - معادلة السرعة التكاملية للتفاعلات ثنائية الرتبة
216	1 - تفاعلات مشتملة على متفاعلين بتركيزات ابتدائية مختلفة
	2 - تفاعلات تشتمل على جزيئين لتفاعل واحد ، أو متفاعلين
217	مختلفين ، ولهما التركيز الابتدائى نفسه
218	طرق تعيين ثابت السرعة لتفاعل ثنائى الرتبة
223	ج- المعادلات التكاملية للتفاعلات ثلاثية الرتبة

224	د - التفاعلات المتعاكسة .....
226	تأثير الحرارة على سرعة التفاعل .....
227	الطاقة الفعالة .....
228	طرق تعيين الطاقة الفعالة .....
230	المترابك الفعال .....
232	نظريات معدل التفاعل الكيميائي : .....
232	1- نظرية التصادم . .....
234	2- نظرية المعدل المطلق . .....
235	التعبير الترموديناميكي لمعادلة السرعة . .....
237	التفاعلات المتضمنة ذرات منفردة أو شقوقاً حرة : .....
237	i - التفاعلات غير متسلسلة .....
237	ii - تفاعلات المتسلسلة الخطية .....
238	iii - تفاعلات المتسلسلة المتفرعة .....
238	3- نظرية الحالة الثابتة أو الدائمة . .....
238	أ - تفاعل الهيدروجين مع البروم . .....
240	ب - الانحلال الحراري للأستيلدهيد .....
243	الحفز .....
247	أسئلة ومسابقات عامة .....

251	♦ الفصل الثامن : الكيمياء الكهربائية .....
253	مقدمة .....
253	الوحدات الكهربائية والعلاقة بينها .....
254	قانوني فاراداي والمكافئات الكهربائية الكيميائية .....
254	القانون الأول لفاراداي .....
254	القانون الثاني لفاراداي .....
256	التوصيل المعدني .....
256	التوصيل الإلكتروني .....
261	التوصيل النوعي والتوصيل المكافئ .....
261	قياس التوصيل النوعي .....
261	قياس التوصيل المكافئ .....
264	تعيين التوصيل المكافئ للمحلول بطريقة عملية .....
266	تطبيقات على قياسات التوصيل الكهربى .....

267	نسبة التوصيل (درجة التفلن) .....
268	تعيين نوبانية الأملح شحبة النوبان فى الماء .....
269	المعايرة بطريقة التوصيل .....
269	معايرة الأحماض بالقواعد .....
271	الخلايا الجلفانية .....
283	القوة الدافعة الكهربية .....
274	جهود الأقطاب .....
280	تأثير التركيز على جهود الأقطاب .....
282	خلايا التركيز .....
283	جهود الأقطاب وعملية التحليل الكهربى .....
285	الخلايا الجلفانية التجارية .....
286	مركز الرصاص .....
287	خلايا الوقود .....
288	أسئلة ومساائل عامة .....

291	♦ الفصل التاسع : الظاهرة السطحية .....
293	مقدمة .....
293	الشذ السطحي وطاقة السطح الحرة .....
294	شغل التماسك وشغل التلاصق .....
296	زاوية التلامس والبلل .....
297	طرق قياس الشذ السطحي للسوائل : .....
297	1- الارتفاع فى الأنابيب الشعرية . .....
298	2- طريقة أقصى ضغط فى الفقاعة . .....
299	3 - قياس الشذ البين سطحي .....
299	التوتر السطحي ودرجة الحرارة (طاقة السطح الجزيئية) .....
301	الباراكور .....
303	4 الامتزاز .....
304	الامتزاز على سطوح المحاليل .....
305	انتشار السوائل .....
306	معامل الانتشار .....
306	الطبقات المتمزة والمكوتة من مواد غير ذائبة على سطوح السوائل .....
308	4 امتزاز الغازات أو الأبخرة على سطح الصلب .....

309	العوامل المؤثرة على الامتزاز.....
310	أنواع الامتزازات :.....
310	1- الامتزاز الفيزيائي .
310	2- الامتزاز الكيميائي .
311	خصائص الامتزاز الكيميائي .
311	أيزوثيرمات الامتزاز .
313	أيزوثيرم لانجماير للامتزاز .
316	نظرية بروئر - إيميت - تيلر .
316	الامتزاز من المحاليل .
318	تطبيقات على عمليات الامتزاز .
318	الكروماتوجرافى .
319	الأدلة الممتازة .
320	الامتزاز بالتبادل .
321	المواد الجيدة للأسطح والمنظفات الصناعية .
321	صمد الماء .
322	تعويم الخامات .
323	أسئلة ومسائل عامة .
325	♦ الفصل العاشر : المحاليل الغروية
327	الغروى
328	طرق تحضير الغروانيات :
328	أ - طرق التفتيت .
329	ب - طرق التجميع أو التكثيف .
330	تنقية المحاليل الغروية
332	خواص الغرويات
335	مصدر الشحنة الكهربائية للغرويات
338	ثبات المحاليل الغروية وتجطئها
340	الضغط الأسموزى.....
340	المستحلبات
341	نظرية الاستحلاب
342	أمثلة على المستحلبات
343	أسئلة ومسائل عامة

345	◆ الفصل الحادى عشر : الاتزان الصنفى وقاعدة الصنف .....
347	قاعدة الصنف .....
347	تعريف بالرموز المستخدمة فى قاعدة الصنف .....
347	الصنف (الطور) .....
347	المكون .....
348	درجات الطلقة (الحرية) .....
349	تطبيقات على قاعدة الصنف .....
349	أولاً : النظام أحادى المكون .....
349	نظام الماء .....
352	تأثير عوامل الضغط والحرارة على النظام المتزن .....
354	نظام الكبريت .....
357	الاتزانات غير المستقرة .....
359	ثانياً : أنظمة ثنائية المكون .....
364	منحنيات التصلب والسيولة .....
365	طريقة بانتسن لإزالة الفضة من الرصاص .....
366	أنظمة ايبكتية بسيطة تشتمل على الملح والماء .....
367	المخاليط المبردة .....
367	تكوين مركب ذى درجة انصهار حقيقية .....
370	تكوين مركب ذى نقطة انصهار غير متطابقة .....
373	أسئلة ومسابقات عامة .....
375	◆ الفصل الثانى عشر : الكيمياء الضوئية .....
377	مقدمة .....
379	امتصاص الضوء .....
380	قانون المكافئ الكيميائى الضوئى .....
381	كفاءة الكم (منتج الكم) .....
383	الأطياف الإلكترونية .....
384	تعددية البرم .....
385	تجديد طاقة إثارة (التهدج) .....
388	عمر الحالة المهيجة .....
392	الكيمياء الضوئية التجريبية : .....

392	..... أ- تخليق مركبات كيميائية جديدة .....
393	..... ب - تعيين ميكانيكية التفاعل الكيميائي الضوئي .....
395	..... أسئلة ومسائل عامة .....
397	..... - قائمة المصطلحات.....
411	..... - الملاحق .....



## الفصل الأول

### الاتزان الكيميائي

---

- ◆ التفاعلات الكيميائية
- ◆ التفاعلات الانعكاسية والاتزان الكيميائي
- ◆ حالة الاتزان الكيميائي
- ◆ قانون فعل الكتلة- وثابت الاتزان الكيميائي
- ◆ ثابت الاتزان بدلالة التركيز ( $K_C$ ) وبدلالة الضغط ( $K_p$ )
- ◆ طبيعة العلاقة بين  $K_p$  &  $K_C$
- ◆ مدلولات حالة الاتزان الكيميائي
- ◆ الاستدلال على اتجاه التفاعل
- ◆ مبدأ لوشاتيليه
- ◆ تأثير كل من التركيز والضغط ودرجة الحرارة على حالة الاتزان
- ◆ تأثير العوامل الحفازة على حالة الاتزان



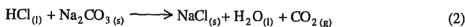
### التفاعلات الكيميائية :

يهتم الكيميائيون بدراسة عديد من التفاعلات الكيميائية ، التي تخدم كثيراً من مجالات التطبيق ، وبخاصة الصناعية . ويحدث التفاعل الكيميائي بين بعض المواد التي تخط مع بعضها (المواد المتفاعلة) . وعند توافر ظروف معينة تختفى هذه المواد ، وتتكون مواد جديدة تسمى بالمواد الناتجة .  
وتقسم التفاعلات الكيميائية - حسب اتجاه التفاعل - إلى قسمين ، وهما :

#### أ - تفاعلات غير انعكاسية ( ذات اتجاه واحد ) :

وهي تلك التفاعلات التي تتم بين المواد المتفاعلة عند ظروف معينة ، حيث تختفى هذه المواد وتتكون مواد جديدة تسمى بالمواد الناتجة ، حيث لا يكون لهذه المواد الناتجة - وعند ظروف التفاعل - القدرة على أن تتفاعل مع بعضها (أو تتحلل) لتكون المواد الأصلية (المتفاعلة) ، مرة أخرى ؛ أي إن التفاعل يسير في اتجاه واحد ، وهو اتجاه المواد الناتجة . ويرمز لهذه التفاعلات بسهم ذي اتجاه واحد ، تشير رأسه إلى المواد الناتجة (→) .

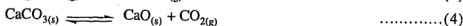
ومن أمثلتها :



#### ب - تفاعلات انعكاسية ( تفاعلات ذات اتجاهين ) :

وهي تلك التفاعلات التي تتم ، حيث يكون للمواد الناتجة - عند ظروف التفاعل نفسها - المقدرة على أن تتفاعل مع بعضها (أو تتحلل) ؛ لتكون المواد الأصلية (المتفاعلة) مرة أخرى ؛ أي إن التفاعل يسير في اتجاهين (أمامي وخلفي) . ويرمز لهذه التفاعلات بسهمين لهما رأسان متضادان (⇌) .

ومن أمثلة هذه التفاعلات :



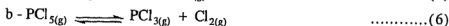
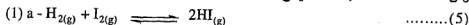
وتنقسم التفاعلات الانعكاسية إلى نوعين ، هما :

#### 1 - التفاعلات الانعكاسية المتجانسة (الاتزان المتجانس)

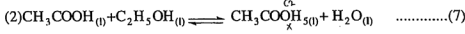
تعرف التفاعلات المتزنة حيث تكون المواد المتفاعلة والناتجة جميعها في طور (صنف) واحد باسم

التفاعلات المتجانسة .

ومن أمثلة التفاعلات المتجانسة ما يأتي :



(جميع المواد المتفاعلة والنتيجة فى طور واحد ، وهو الحالة الغازية).

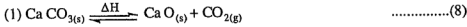


( جميع المواد المتفاعلة والنتيجة فى طور واحد ، وهو الحالة السائلة).

## 2 - التفاعلات الانعكاسية غير المتجانسة (الاتزان غير المتجانسة)

وهى التفاعلات المتزنة حيث تختلف المواد المتفاعلة والمواد الناتجة فى التفاعل بعضها عن بعض فى حالاتها الفيزيائية ؛ أى إن المواد الداخلة والنتيجة من التفاعل تكون فى طورين (صنفين) مختلفين أو أكثر.

ومن أمثلة الاتزان غير المتجانسة ما يأتى



( المواد المتفاعلة والنتيجة موجودة فى طورين مختلفين ، هما : الحالة الصلبة والحالة الغازية ) .



## التفاعلات الانعكاسية والاتزان الكيميائى

يتفاعل غاز النيتروجين ( $\text{N}_2$ ) مع غاز الهيدروجين ( $\text{H}_2$ ) - عند ظروف مناسبة - لتكوين غاز النوشادر ( $\text{NH}_3$ ) . ويسمى هذا الاتجاه للتفاعل بالتفاعل الأمامى (Forward reaction)، طبقاً للمعادلة :



ولكن - وعند ظروف التفاعل نفسها - نجد أن النوشادر المتكونة لديها القدرة على التفكك ؛ لتعطى غازى النيتروجين والهيدروجين (المواد المتفاعلة) مرة أخرى ، طبقاً للمعادلة :



ويسمى هذا الاتجاه للتفاعل بالتفاعل الخلفى (Backward reaction) ويقال حينئذ : أن هذا التفاعل تفاعل انعكاسى أو تفاعل عكسى (reversible reaction).

ويمكن كتابة المعادلة الكلية للتفاعل بين غازى النيتروجين والهيدروجين على الصورة التالية :



ويدل السهم المزدوج ( $\rightleftharpoons$ ) على أنه يمكن قراءة المعادلة السابقة فى أى من الاتجاهين : الاتجاه الأمامى أو الاتجاه الخلفى .

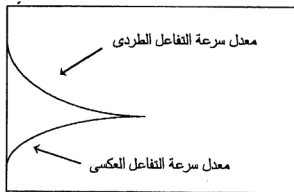
ويمكن توضيح ما حدث فى التفاعل السابق على النحو التالى :

عند خلط غازى النيتروجين والهيدروجين - عند ظروف مناسبة - بهدف تفاعلها وتكوين غاز النوشادر، حيث تراكيزات كل من النيتروجين والهيدروجين - فى البداية - تكون أكبر ما يمكن ، فإن سرعة

تفاعلهما تكون أكبر ما يمكن (سرعة التفاعل الأمامي). ومع مرور الوقت تتناقص تركيزات كل من النيتروجين والهيدروجين ، وتتناقص أيضا سرعة تفاعلهما . وفي الوقت نفسه تتكون النوشادر ويزداد تركيزها ، وعند ظروف التفاعل نفسها ، تتفكك النوشادر (النااتجة) لتكون النيتروجين والهيدروجين (المتفاعلة) ، ويسمى هذا بالتفاعل الخلفي . ونتيجة زيادة تكون النوشادر ، يزداد تركيزها وبالتالي تزداد سرعة التفاعل الخلفي . وهكذا ، نجد أن سرعة التفاعل الأمامي (اتجاه تكوين النوشادر) تتناقص ، بينما تزداد سرعة التفاعل الخلفي (اتجاه تفكك النوشادر المتكونة) ، وهكذا حتى تصل إلى لحظة معينة تتساوى عندها سرعتا التفاعل الأمامي والخلفي . وتسمى هذه الحالة من التفاعل «حالة الاتزان الكيميائي» ، وهي حالة ديناميكية وليست استاتيكية، وعندها يسير التفاعل في الاتجاهين (الأمامي والخلفي) بالمقدرة والسرعة نفسها [أي إن معدل التكوين يساوى معدل التفكك] .

### حالة الاتزان الكيميائي

هي حالة تتميز بها التفاعلات العكسية ، وعندها تتساوى سرعة التفاعل الأمامي مع سرعة التفاعل الخلفي ، حيث تصبح - عندها - تركيزات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة ثابتة دون تغير - ويقال إن التفاعل قد اتزن - مالم يحدث أى تغير على الظروف ، التى يتم عندها التفاعل . وقد يبدو عندها وكأن التفاعل الكيميائي قد توقف . ولكن ، هذا غير صحيح ، فالتفاعل الكيميائي مستمر ، ولكن نجد أن معدل التفاعل الأمامي يساوى معدل التفاعل الخلفي ، أى إن معدل تكوين المواد الناتجة يساوى معدل تفكك تلك المواد ، وبالتالي تبقى تركيزات المواد المتفاعلة والناتجة ثابتة دون تغير ، مما يوحى بتوقف التفاعل . ويوضح شكل (1 - 1) رسماً بيانياً لنتائج تجربة ، وصل النظام فيها إلى حالة الاتزان بعد فترة زمنية معينة .



شكل (1 - 1) : تغير معدل سرعتى التفاعل الأمامي والخلفي ، والوصول إلى حالة الاتزان الكيميائي لتفاعل .

### قانون فعل الكتلة :

لقد وجد بالتجربة أن كل تفاعل مستقل ، تكون له حالة الاتزان النوعية الخاصة به، والتي توجد بها علاقة محددة بين تركيزات المواد المتفاعلة والنواتج. ويتوضح هذه العلاقة فإننا نعتبر التفاعل بين  $H_{2(g)}$  و  $I_{2(g)}$  لإنتاج  $HI_{(g)}$  ؛ فلقد قام العالمان تيلور وكريست (Taylor and Crist) في عام 1941 م بـعدة تجارب مهمة للتفاعل التالي :



وابتدأ التفاعل بتركيزات مختلفة للمتفاعلات والنواتج ، وذلك بتغيير الضغط الجزئي (partial pressure) لكل من المواد المتفاعلة (والموجودة في الحالة الغازية) . وقد تم الحصول على النتائج المبينة في الجدول (1-1) ، بعد الوصول إلى حالة الاتزان عند درجة حرارة (698.6 K) .

جدول (1-1) : الضغط الجزئي لبعض الغازات عند نقطة الاتزان .

	الضغط الجزئي عند نقطة الاتزان (جو)		
	$H_{2(g)}$	$I_{2(g)}$	$HI_{(g)}$
1	0.16450	0.09783	0.9447
2	0.25830	0.04229	0.7763
3	0.12740	0.13390	0.9658
4	0.10340	0.17940	1.0129
5	0.02703	0.02745	0.2024
6	0.06443	0.06540	0.4821

وعند أخذ مقسوم تركيز الناتج - عند نقطة الاتزان - على حاصل ضرب تركيز كل من المواد المتفاعلة - عند نقطة الاتزان - فإننا نجد أن ناتج القسمة  $\left( \frac{[HI_{(g)}]^2}{[H_{2(g)}][I_{2(g)}]} \right)$  ، هو مقدار غير ثابت، كما هو واضح من الجدول (2-1) .

ولكن ، وعند قسمة مربع تركيز الناتج (عند نقطة الاتزان) على حاصل ضرب تركيزات المواد المتفاعلة (عند نقطة الاتزان) ، فإننا نجد أن ناتج القسمة  $\left( \frac{[HI_{(g)}]^2}{[H_{2(g)}][I_{2(g)}]} \right)$  ، هو مقدار ثابت ، كما هو واضح من الجدول (2-1) .

جدول (2-1) : ثابت الانزان عند تركيزات مختلفة .

	$\frac{[HI_{(g)}]}{[H_{2(g)}][I_{2(g)}]}$	$\frac{[HI_{(g)}]^2}{[H_{2(g)}][I_{2(g)}]}$
1	58.70	55.46
2	71.07	55.17
3	56.62	54.67
4	54.60	55.31
5	272.79	55.21
6	144.41	55.16

وعلى ذلك ، فإنه وبالنسبة للتفاعل السابق ، يمكن كتابة معادلة ثابت الانزان له ، على النحو التالي :

$$K = \frac{[HI_{(g)}]^2}{[H_{2(g)}][I_{2(g)}]} \quad \dots\dots (15)$$

وقيمة هذا الثابت للتفاعل السابق من النتائج التي توجد في الجدول (2-1) ، هي 55.16 . وأن قيمة هذا الثابت ليس لها وحدة (حيث إن الوحدات تلغى بعضها البعض في بسط ومقام معادلة ثابت الانزان) ، وهذه القيمة هي متوسط النتائج التجريبية عند درجة حرارة  $698.6^\circ K$  . ومن الملاحظ أن تركيز كل من المتفاعلات والنواتج - عند حالة الانزان - في معادلة ثابت الانزان (معادلة رقم 14) قد رفع إلى أس ، يساوى معامل المواد المتفاعلة والنواتجة في التفاعل الموزون . وتسمى تركيزات المواد عند حالة الانزان ، بالتركيزات المتزنة .

ولتوضيح هذه العلاقة ، سوف نعتبر التفاعل المتزن التالي :



ويوضح الجدول (3-1) ، النتائج التي أمكن الحصول عليها بالنسبة لمتواليات من التجارب ، أجريت جميعها عند درجة الحرارة نفسها ، ولكنها تختلف في التركيزات الابتدائية لـ  $CO$  و  $Cl_2$  . وأن التركيزات المعطاة بالمول لكل لتر ، هي تلك الموجودة في حالة انزان (التركيزات المتزنة) . وعلى الرغم من أن التركيزات المتزنة تتغير من تجربة إلى أخرى ، إلا أنه يوجد علاقة وحيدة تصلح لجميع التجارب ، وهي : أنه إذا قسم تركيز  $(COCl_2)$  على حاصل ضرب تركيز  $(CO)$  و  $(Cl_2)$  ، فإن العدد 0.32 ، هو الذى ينتج في كل مرة ويكون هذا العدد مميزا لهذا التفاعل ، وهو ثابت الانزان لهذا التفاعل ، وهو يختلف فقط مع تغيرات الحرارة . وأيضا وجد  $(CO)$  و  $(Cl_2)$  و  $(COCl_2)$  معاً في حالة انزان ، فإن التركيزات (لهذه المواد) ، يجب أن تكون ذات قيم تقى بالشرط التالي :

$$\frac{[COCl_2]}{[CO][Cl_2]} = 0.32 \text{ litre mol}^{-1} \quad \dots\dots\dots (17)$$

جدول (1-3) : قيم ثابت الاتزان عند تركيزات مختلفة ودرجة حرارة ثابتة.

	التركيزات (مول / لتر)			$\frac{[\text{CO}][\text{Cl}_2]}{[\text{COCl}_2]}$
	CO	Cl <sub>2</sub>	COCl <sub>2</sub>	
1	1.21	0.21	0.79	0.321
2	1.00	1.00	3.10	0.322
3	0.43	0.43	0.57	0.324
4	0.66	1.66	3.34	0.328

ويفرض أنه لدينا التفاعل المتزن التالي :  $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$  حيث  $a, b, c, d$  هي أعداد جزيئات الغازات A , B , C , D ، فإن الكسر  $\left( \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right)$  يعرف بتعبير فعل الكتلة. وترمز الأقواس المربعة [ ] إلى التركيزات (بالمول / لتر) ، والأسس عبارة عن القوى التي يجب أن ترفع إليها هذه التركيزات ، وهي تساوى عدد جزيئات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة .  
وعند كتابة تعبير فعل الكتلة ، فإن تركيزات المواد الموجودة على الجانب الأيمن للمعادلة الكيميائية (المواد الناتجة) توضع في البسط . وتوضع تركيزات المواد الموجودة على الجانب الأيسر من المعادلة (المواد المتفاعلة) في المقام .

وعند الاتزان ، فإن تعبير فعل الكتلة يساوى عددياً القيمة الخاصة بثابت الاتزان (K) :

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \dots\dots\dots (18)$$

ويعرف شرط الاتزان هذا بقانون الاتزان الكيميائي ، وينص على : «أنه بالنسبة لنظام عند الاتزان ، فإن تركيزات المواد التي تشترك في التفاعل ، يجب أن تبقى بالشرط المعبر عنه بواسطة ثابت تعبير فعل الكتلة. ولا يوجد تقييد آخر لما يجب أن تكون عليه التركيزات الفردية .  
ويقضى قانون «فعل الكتلة» : بأن القوة المؤثرة بين «A» و«B» تكون متناسبة مع الكتل الفعالة لـ «A» و«B» . وبالمثل ، بالنسبة للتفاعل الخلفي ، فإن القوة المؤثرة بين (C) و(D) تكون متناسبة مع الكتل الفعالة من (C) و(D) . وعند الاتزان ، فإن القوة المؤثرة بين (A) و(B) تساوى القوة المؤثرة بين (C) و(D) .  
ويمكن تعريف قانون فعل الكتلة على النحو التالي : «سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب طردياً مع الكتل الفعالة للمواد المتفاعلة» : أي إن سرعة التفاعل الكيميائي تتناسب طردياً مع حاصل ضرب تركيزات المواد المتفاعلة ، مرفوعاً لأس عدد جزيئات تلك المواد .



## ثابت الانزنان

نفرض أنه لدينا التفاعل الانعكاسي المتزن التالي :



حيث : a , b , c , d تمثل أعداد جزيئات المواد المتفاعلة والنتيجة C , D , A , B ، على التوالي.

وبالنسبة للتفاعل الأمامي ، وينطبق قانون فعل الكتلة ، نجد أن :

$$r_f \propto [A]^a [B]^b \quad (20)$$

حيث  $r_f$  هي سرعة التفاعل الأمامي .

$$r_f = K_f [A]^a [B]^b \quad (21)$$

حيث « $K_f$ » هي ثابت تناسب سرعة التفاعل الأمامي

وبالنسبة للتفاعل الخلفي

$$r_b \propto [C]^c [D]^d \quad (22)$$

$$\therefore r_b = K_r [C]^c [D]^d \quad (23)$$

حيث « $K_r$ » هي ثابت تناسب سرعة التفاعل الخلفي .

وعند الاتزان ، فإن :

$$r_f = r_b \quad (24)$$

$$\therefore K_f [A]^a [B]^b = K_r [C]^c [D]^d \quad (25)$$

$$\therefore \frac{K_f}{K_r} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (26)$$

وخارج قسمة ثابت سرعة التفاعل الأمامي ( $K_f$ ) ، وثابت سرعة التفاعل الخلفي ( $K_r$ ) هو مقدار

ثابت آخر ، يعرف بـ «ثابت الاتزان»  $K$ .

أي إن:

$$K = \frac{K_f}{K_r} \quad (27)$$

$$\therefore K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (28)$$

حيث « $K$ » ثابت الاتزان

ويعرف ثابت الاتزان « $K$ » بأنه النسبة بين ثابت تناسب سرعة التفاعل الأمامي ، وثابت تناسب سرعة

التفاعل الخلفي .

كما أنه يمكن أن يعرف بأنه حاصل ضرب تركيزات المواد الناتجة عند الاتزان مرفوعاً لأس عدد جزيئاتها ، مقسوماً على حاصل ضرب تركيزات المواد المتفاعلة عند الاتزان مرفوعاً لأس عدد جزيئاتها . وفي

هذه الحالة يعرف ثابت الاتزان بأنه « $K_c$ » : أي ثابت الاتزان معبراً عنه بالتركيزات .  
ففي حالة التفاعلات التي تتم بين المواد الصلبة أو محاليلها ، فإنه يعبر عن تلك المواد بتركيزاتها .  
ويعرف ثابت الاتزان في هذه الحالة بأنه ثابت الاتزان ، معبراً عنه بالتركيزات ، ويرمز له بالرمز  $K_c$  .  
وهكذا ، وبالنسبة للتفاعل السابق، فإن :

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (29)$$

أما في حالة التفاعلات الغازية ، فإنه يعبر عن المواد المتفاعلة والنواتج بضغوطها الجزئية ،  
ويعرف ثابت الاتزان في هذه الحالة بأنه ثابت الاتزان معبراً عنه بالضغوط الجزئية عند حالة الاتزان ، ويرمز  
له بالرمز  $K_p$

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (30)$$

ففي حالة التكسير الحراري لكريونات الكالسيوم ، فإن :



فإن ثابت الاتزان للتفاعل السابق ، يعبر عنه بالضبط الجزئي لغاز ثاني أكسيد الكربون :

$$K_p = P_{\text{CO}_2} \quad (32)$$

#### العلاقة بين ثابتي الاتزان $K_p$ , $K_c$

هناك علاقة تربط بين ثابت الاتزان المعبر عنه بالضبط « $K_p$ » ، وثابت الاتزان المعبر عنه بالتركيز « $K_c$ » ،  
ويمكن استنباط هذه العلاقة بتتابع الخطوات التالية :

نفرض أنه لدينا التفاعل المتزن التالي :



حيث إن  $a$  ,  $b$  ,  $c$  ,  $d$  هي أعداد جزيئات المواد :  $A$  ,  $B$  ,  $C$  ,  $D$  ، وأن هذه المواد جميعها موجودة  
في الحالة الغازية .

ويمكن التعبير عن ثابت الاتزان لهذا التفاعل بالثابت « $K_p$ » حيث إن  $K_p$  تكون له القيمة التالية :

$$K_p = \frac{P_C^c \cdot P_D^d}{P_A^a \cdot P_B^b} \quad (34)$$

ويفرض أن هذه الغازات تسلك مسلك الغاز المثالي ، فإنه في هذه الحالة يمكن تطبيق المعادلة العامة

للغازات على النحو التالي :

$$PV = nRT \quad (35)$$

$$\therefore P = \frac{n}{V} RT \quad (36)$$

حيث  $\left(\frac{n}{v}\right)$  تعبر عن التركيز (بالمول لكل لتر) ، ويمكن التعبير عن التركيز بالاقواس المربعة  $[ ]$  ، حيث تتأخذ المعادلة السابقة الشكل التالي :

$$\therefore P = [ ] RT \quad \dots\dots\dots (37)$$

ويتطبيق العلاقة السابقة على غازات التفاعل السابق ، فإن :

$$P_A = [A] RT , P_B = [B] RT , P_C = [C] RT , P_D = [D] RT \quad \dots\dots\dots (38)$$

ويرفع القيم السابقة لأعداد الجزيئات ، نحصل على قيم شبيهة بتلك الموجودة بالمعادلة (23) :

$$P_A^a = [A]^a (RT)^a , P_B^b = [B]^b (RT)^b , \\ P_C^c = [C]^c (RT)^c , P_D^d = [D]^d (RT)^d \quad \dots\dots\dots (39)$$

وبالتعويض عن القيم السابقة في نظائرها في المعادلة (34) :

$$K_p = \frac{[C]^c (RT)^c \cdot [D]^d (RT)^d}{[A]^a (RT)^a \cdot [B]^b (RT)^b} \quad \dots\dots\dots (40)$$

وبإعادة ترتيب هذه المعادلة ، نحصل على :

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d \cdot (RT)^c (RT)^d}{[A]^a [B]^b \cdot (RT)^a (RT)^b} \quad \dots\dots\dots (41)$$

$$K_p = \frac{[C]^c [D]^d (RT)^{c+d}}{[A]^a [B]^b (RT)^{a+b}} \quad \dots\dots\dots (42)$$

$$k_p = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \cdot RT^{(c+d) - (a+b)} \quad \dots\dots\dots (43)$$

ولكن

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \dots\dots\dots (44)$$

وباعتبار أن  $\Delta n = (c+d) - (a+b)$

فإن :

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} \quad \dots\dots\dots (45)$$

حيث «  $\Delta n$  » تمثل التغير في أعداد الجزيئات ، فهي تساوي الفرق بين أعداد جزيئات المواد الناتجة (في الحالة الغازية) ، وجزيئات المواد المتفاعلة (في الحالة الغازية) .

### طبيعة العلاقة بين $K_p$ ، $K_c$

تتوقف العلاقة بين  $K_p$  و  $K_c$  على قيمة « $\Delta n$ » فإذا كانت  $\Delta n$  ذات قيمة موجبة ، فإن  $K_p$  تكون أكبر من  $K_c$  ، وإذا كانت  $\Delta n$  ذات قيمة سالبة ، فإن  $K_p$  تكون أقل من  $K_c$  وإذا كانت  $\Delta n = 0$  ، فإن  $K_p = K_c$

وتعتمد قيمة « $\Delta n$ » على نوع التفاعل ، كما سنوضح ذلك فيما يلي :

### أولا : التفاعلات المصحوبة بزيادة في أعداد جزيئات المواد الناتجة :

مثال ذلك : التفاعل التالي :



ففي هذا التفاعل ، نجد أن عدد جزيئات المواد المتفاعلة (في الحالة الغازية) هو (1) ، بينما نجد أن عدد جزيئات المواد الناتجة (في الحالة الغازية) هو (2) ، وبالتالي يكون هذا التفاعل مصحوباً بزيادة في أعداد جزيئات المواد الناتجة . ويمكن حساب ( $\Delta n$ ) في هذه الحالة :

$$\Delta n = 2 - 1 = 1 \quad \dots\dots\dots (47)$$

(موجبة  $\Delta n$ )

$$\therefore K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \dots\dots\dots (48)$$

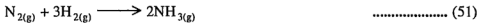
$$\therefore K_p = K_c (RT) \quad \dots\dots\dots (49)$$

$$\therefore K_p > K_c \quad \dots\dots\dots (50)$$

وهكذا ، نجد أنه في حالة التفاعلات المصحوبة بزيادة في أعداد الجزيئات ، فإن قيمة ثابت الاتزان المعبر عنه بالضغط ( $K_p$ ) تكون أكبر منها لذلك الثابت ، المعبر عنه بالتركيز ( $K_c$ ) .

### ثانيا : التفاعلات المصحوبة بنقص في أعداد جزيئات المواد الناتجة .

مثال ذلك ، التفاعل التالي :



ففي هذا التفاعل ، نجد أن عدد جزيئات المواد المتفاعلة (في الحالة الغازية) هو (4) ، بينما نجد أن عدد جزيئات المواد الناتجة (في الحالة الغازية) هو (2) . وبالتالي ، فإن هذا التفاعل يكون مصحوباً بنقص في أعداد الجزيئات ، ويمكن حساب ( $\Delta n$ ) في هذه الحالة هكذا :

$$\Delta n = 2 - 4 = -2 \quad \dots\dots\dots (52)$$

(سالبة  $\Delta n$ )

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n} \quad \dots\dots\dots (53)$$

$$K_p = K_c (RT)^{-2} \quad \dots\dots\dots (54)$$

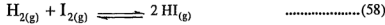
$$K_p = \frac{K_c}{(RT)^2} \quad (55)$$

$$K_p \cdot (RT)^2 = K_c \quad (56)$$

$$\therefore K_p < K_c \quad (57)$$

ثالث : التفاعلات التي لا يصابها تغير في أعداد الجزيئات

مثال ذلك ، التفاعل التالي :



ففي هذا التفاعل ، نجد أن عدد جزيئات المواد المتفاعلة (في الحالة الغازية) هو (2) ، وأن عدد جزيئات المواد الناتجة (في الحالة الغازية) هو (2) . وبالتالي ، فإن هذا التفاعل لا يصابه تغير في أعداد الجزيئات ، وتكون  $\Delta n$ :

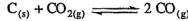
$$\Delta n = 2 - 2 = 0 \quad (59)$$

$$K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta n} = K_c \cdot (RT)^0 \quad (60)$$

$$(RT)^0 = 1 \quad \text{ولكن}$$

$$\therefore K_p = K_c \quad (61)$$

مثال (1) : إذا كانت  $K_p = 167.5 \text{ atm}$  عند  $(1000^\circ\text{C})$  بالنسبة للتفاعل التالي :



احسب ضغط غاز أول أكسيد الكربون ( $CO$ ) الجزيئي ، في نظام متزن ، يكون فيه الضغط الجزيئي

لغاز ( $CO_2$ ) هو  $(0.100 \text{ atm})$  .

الحل :

$$P_{CO_{(g)}} = ? , P_{CO_{2(g)}} = 0.100 \text{ atm}$$

$$K_p = 167.5 \text{ atm}$$

$$K_p = \frac{P_{CO_{(g)}}^2}{P_{CO_{2(g)}}}$$

$$P_{CO_{(g)}}^2 = K_p \cdot P_{CO_{2(g)}}$$

$$P_{CO_{(g)}}^2 = 167.5 \times 0.100$$

$$P_{CO_{(g)}}^2 = 16.75$$

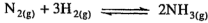
$$P_{CO_{(g)}} = \sqrt{16.75}$$

$$P_{CO_{(g)}} = 4.09 \text{ atm}$$

$\therefore$  ضغط غاز أول أكسيد الكربون الجزيئي ، عند حالة الاتزان ، هو  $4.09$  جو

مثال : (2)

احسب قيمة  $K_c$  بالنسبة للتفاعل التالى عند  $(500^\circ\text{C})$  :



إذا كانت  $K_p = 1.5 \times 10^{-5}$  عند درجة الحرارة نفسها .

$$K_p = 1.5 \times 10^{-5} , K_c = ?$$

الحل :

$$R = 0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm} / \text{mol} \cdot \text{K}$$

$$T = 500 + 273 = 773 \text{ K}$$

$$\Delta n = 2 - 4 = -2$$

$$\therefore K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$$

$$\Delta n = -2$$

$$K_p = K_c (RT)^{-2} , K_p = \frac{K_c}{(RT)^2}$$

$$K_c = K_p \cdot (RT)^2$$

$$K_c = 1.5 \times 10^{-5} \times (0.0821 \times 773)^2$$

$$K_c = 9.51 \times 10^{-4}$$

### مدلولات حالة الاتزان الكيميائى :

يمكننا الآن استخلاص ثلاثة تعميمات فيما يختص بحالة الاتزان الكيميائى ، وهى :

- 1 - الاتزان الكيميائى ديناميكى فى طبيعته ، وهو مستمر ، ويظل هكذا بسبب تساوى سرعتى التفاعلين الأمامى والعكسى ؛ أى إن سببه عكسية التفاعلات الكيميائية على المستوى الجزيئى
- 2 - النظام الكيميائى يتجه نحو حالة الاتزان تلقائياً ؛ بمعنى أنه يستمر بمعدل قد يكون كبيراً أو صغيراً ، وأنه لا يبتعد عن حالة الاتزان تلقائياً ولكن بتأثير خارجى ، مثل : تغير فى الضغط أو درجة الحرارة . ويمجرد ترك النظام الكيميائى لنفسه ، يبدأ فى العودة إلى حالة اتزان كيميائى . والسبب فى سير كل النظم المعروفة إلى حالة اتزان ، هو الاختلاف فى سرعة التفاعلات العكسية فيها ، وأن حالة الاتزان الكيميائى هى حالة تساوى سرعتى التفاعلين الأمامى والعكسى فى النظام الكيميائى .
- 3 - حالة الاتزان الكيميائى يمكن الوصول إليها من الناحيتين ؛ أى ناحية المتفاعلات أو ناحية النواتج ؛ ففى مثال التفسير الحرارى لكريونات الكالسيوم.. فإننا نجد عند كل درجة حرارة معينة كمية محددة من ثانى أكسيد الكربون فى اتزان مع  $\text{CaO}_{(s)}$  و  $\text{CaCO}_{3(s)}$  ، وهذه الكمية ثابتة سواء بدأنا بتفسير  $\text{CaCO}_{3(s)}$  ، أو بتفاعل  $\text{CO}_{2(g)}$  مع  $\text{CaO}_{(s)}$  .

ويجب أن نتذكر دائماً النقاط التالية عن ثابت الانزنان لتفاعل ما :

- 1 - عند حساب ثابت الانزنان ، يجب مراعاة استخدام قيم تركيزات المواد عند الانزنان .
- 2 - ثابت الانزنان يساوى مقداراً ثابتاً عند درجة الحرارة الثابتة ، ويتغير بتغيرها .
- 3 - قيمة ثابت الانزنان تدل على مدى سير التفاعل . فإذا كانت قيمة ثابت الانزنان كبيرة ، فإن ذلك يعنى أن التفاعل يسير إلى درجة كبيرة ؛ أى إن تركيزات المواد الناتجة عند الانزنان عالية ، أما إذا كانت قيمته صغيرة ، فإن ذلك يعنى أن تركيزات المواد الناتجة - عند الانزنان - منخفضة .

### الاستدلال على اتجاه التفاعل :

بفرض أنه لدينا التفاعل المتن التالي :



حيث إن : a , b , c , d ، هى أعداد جزيئات الغازات A , B , C , D .

وبالتالى ، فإن ثابت الانزنان للتفاعل السابق ، يحدد من العلاقة :

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (63)$$

وفى الحقيقة ، فإن مقدار قيمة ثابت الانزنان «  $K_c$  » يعطى دلالة واضحة على موقع الانزنان ، فإذا كانت قيمة ثابت الانزنان كبيرة نسبياً ، دل ذلك على أن تركيز المواد الداخلة فى التفاعل عند حالة الانزنان صغير جداً ، ويبدو ذلك وكأن التفاعل يسير فى اتجاه واحد تقريباً ، وهو الاتجاه الأمامى .  
أما إذا كانت قيمة ثابت الانزنان صغيرة جداً ، فإن هذا يعنى أن تركيز المواد الناتجة فى التفاعل صغير جداً عند حالة الانزنان ، ويبدو التفاعل وكأنه يسير فى اتجاه التفاعل الخلفى فقط تقريباً .  
وعندما تكون قيمة ثابت الانزنان حول الوحدة (تساوى الواحد الصحيح) ، فإن هذا يعنى أن تركيزات كل من المواد الداخلة فى التفاعل والناتجة منه تكاد تكون متساوية .

### التنبؤ باتجاه سريان التفاعل

يمكن التنبؤ باتجاه سريان التفاعل الكيمائى بمعلومية ثابت الانزنان لهذا التفاعل ، وكذلك كميات (تركيزات) المواد المتفاعلة والناتجة المعطاة عند ظروف معينة .  
ويمكن توضيح ذلك من خلال شرح المثال التالى :

نفرض أنه لدينا التفاعل المتن التالي ، عند درجة حرارة  $250^\circ\text{C}$  م



حيث إن ثابت الانزنان لهذا التفاعل هو :  $K_c = 0.0415 \text{ mol/L}$  .

1.00 mol of  $\text{pcl}_5(\text{g})$

و 0.50 mol of  $\text{pcl}_3(\text{g})$

و 0.30 mol of  $\text{cl}_2(\text{g})$

ويفرض أن خليطاً مكوناً من :

قد وضع في وعاء حجمه واحد لتر .

المطلوب :

معرفة : هل هذا النظام في حالة اتزان ؟ أو هل سيحدث تفاعل ؟ وفي أي اتجاه ؟

الحل :

بدلالة القيم المعطاة لتركيزات المواد المتفاعلة والنااتجة ، وبالتعويض في معادلة ثابت الاتزان للتفاعل

السابق ، فإن :

$$X = \frac{[\text{pcl}_3][\text{cl}_2]}{[\text{pcl}_5]} \quad (65) \dots\dots\dots$$

حيث  $X$  تمثل اتزان التفاعل السابق عند التركيزات المعطاة :

$$\therefore X = \frac{0.05 \times 0.03}{0.1} = 0.015 \text{ mol / L}$$

وهكذا نجد أن ثابت الاتزان « $X$ » لهذا التفاعل عند تلك التركيزات المعطاة هو  $0.015 \text{ mol / L}$  ، وهو أقل من ثابت الاتزان المعطى لهذا التفاعل وقيمهته  $K_e = 0.0415 \text{ mol / L}$  ، وإذ ذلك نقول إن هذا النظام لا يوجد في حالة اتزان (حيث إن  $X < K_e$  ، ولكن في حالة الاتزان تتساوى القيمتان لذلك ، فإن التفاعل لابد أن يسير من اليسار إلى اليمين ؛ أي إن تركيزات المواد الموضحة في بسط العلاقة السابقة سوف تزداد ، وأن تركيزات المواد في مقام هذه العلاقة سوف تقل ، وبالتالي تزداد قيمة « $X$ » ، حتى تصل عند نقطة يصبح عندها  $X = K_e$  ، وهي النقطة التي يحدث عندها الاتزان .

وهكذا ، نكون قد عرفنا أن التفاعل السابق لم يصل إلى مرحلة الاتزان بعد ، وأن التفاعل يميل إلى السير في اتجاه التفاعل الأمامي .

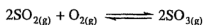
وصيغة عامة ، فإنه يمكن الربط بين قيم « $X$ » وقيم « $K_e$ » من خلال هذه العلاقات:

- 1 - إذا كانت  $X = K_e$  ، فإن هذا يعني أن التفاعل في حالة اتزان .
- 2 - إذا كانت  $X < K_e$  ، فإن التفاعل سوف يزاح من اليسار إلى اليمين (في الاتجاه الطردى - اتجاه التفاعل الأمامي) حتى يصل إلى حالة الاتزان . [حيث تزداد قيم  $X$  حتى تتساوى مع  $K_e$ ]
- 3 - إذا كانت  $X > K_e$  ، فإن التفاعل سوف يزاح من اليمين إلى اليسار (أي في اتجاه التفاعل الخلفي) حتى يصل إلى حالة الاتزان [حيث تقل قيم  $X$  حتى تتساوى مع  $K_e$ ].



مثال (3) :

إذا كانت :  $K_e = 36.9 \text{ mol / L}$  عند درجة حرارة  $227^\circ\text{C}$  للتفاعل المتزن التالي:



0.03 mol of  $\text{O}_{2(g)}$

فإذا خلط :

و 0.125 mol of  $\text{SO}_{3(g)}$

0.05 mol of  $\text{SO}_{2(g)}$

بالإضافة إلى

وذلك في وعاء سعته واحد لتر عند  $227^\circ\text{C}$  .

اشرح في أى اتجاه يسير التفاعل .

الحل :

$$X = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2[\text{O}_2]}$$

$$X = \frac{(0.125)^2}{(0.05)^2(0.03)}$$

$$X = 208 \text{ mol / L}$$

$$X = 208 \text{ mol / L}$$

وهكذا نجد أن

$$K_e = 36.9 \text{ mol / L}$$

بينما

$\therefore X < K_e$  ؛ أى إن التفاعل سوف يسير من اليمين إلى اليسار ، أى في اتجاه التفاعل الخلفي ،

وهو اتجاه تفكك  $\text{SO}_3$  .

### مبدأ لوشاتيليه (Le Chatelier principle)

عندما يتعرض نظام (تفاعل) في حالة اتزان لمؤثر خارجي ، فإن النظام تحدث له إزاحة في اتجاه

يعاكس فعل ذلك المؤثر .

ولقد قدم العالم الفرنسي «لوشاتيليه» في عام 1884 م مبدأ مهماً ، يوضح مدى التغير الذي قد

يطرأ على تفاعل ما في حالة اتزان ، عند وقوع مؤثر ما على هذا التفاعل ، مثل : تغير الضغط أو درجة

حرارة ، أو أى تغير في تركيز إحدى المواد الداخلة في التفاعل أو الناتجة منه .

وينص مبدأ لوشاتيليه على أنه :

«إذا أثر مؤثر خارجي (مثل الضغط أو التركيز أو درجة الحرارة) علي تفاعل ما في

حالة اتزان ، فإن هذا التفاعل يسير في الاتجاه الذي يقلل من تأثير ذلك المؤثر ، حيث يصل التفاعل إلي

حالة اتزان جديدة» .

فنعندما يتعرض نظام في حالة اتزان لاضطراب (أى حين يقع عليه جهد) ، يصبح النظام في حالة عدم اتزان اللحظى وجيزة ، ويتفاعل هذا النظام كيميائياً بأسلوب يستعيد من خلاله اتزانه ، ويقال فى هذه الحالة ، أن جهداً وقع على النظام ، وتسبب فى إزاحة الاتزان إلى اليسار أو إلى اليمين . وإزاحة تعنى هنا أنه عندما يتعرض نظام متزن لاضطراب ، يبعده عن حالة الاتزان ، فإن النظام يتفاعل كيميائياً ليصل إلى حالة اتزان جديدة .

ومن خلال مبدأ لوشاتيليه ، سنتناول بالدراسة العوامل المختلفة وتأثيرها على النظام الكيميائى المتزن.

## 1 - تأثير التركيز

نفرض أنه لدينا التفاعل المتزن التالى :



فإنه عند زيادة تركيز إحدى المواد المتفاعلة - النيتروجين أو الهيدروجين - أو كليهما ، عن طريق إضافة بعض كميات منها إلى وسط التفاعل ، فإنه يحدث خلل فى حالة الاتزان . وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه ، فإن التفاعل يسير فى الاتجاه الذى يعاكس فعل المؤثر؛ أى إن التفاعل يسير فى الاتجاه الذى يقلل من تركيزات المواد المتفاعلة ؛ أى إن التفاعل يسير فى اتجاه التفاعل الأمامى (اتجاه تكوين الأمونيا) .

كذلك ، وعندما تسحب النواتج المتكونة من وسط التفاعل ، فإن حالة الاتزان سوف تختل ، وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه فإن التفاعل يسير فى الاتجاه الذى يعاكس فعل المؤثر ؛ أى إنه يسير فى اتجاه زيادة تركيز النواتج ؛ أى إن التفاعل يسير فى اتجاه التفاعل الأمامى .

ويمكن أيضاً ، توضيح ذلك التأثير بتفاعل الكربون مع ثانى أكسيد الكربون لتكوين أول أكسيد الكربون ، طبقاً للمعادلة التالية :

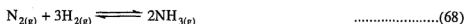


فإن إضافة أول أكسيد الكربون إلى التفاعل تؤدي إلى إزاحة التفاعل إلى اليسار، وبالتالي يقل اختزال ثانى أكسيد الكربون ، على حين أن إضافة قليل من غاز ثانى أكسيد الكربون إلى التفاعل المتزن تزيد التفاعل ناحية اليمين ؛ أى إلى تكوين مزيد من أول أكسيد الكربون ، فتزداد عملية اختزال ثانى أكسيد الكربون .

## 2 - تأثير الضغط

من البديهي أن ضغط الغاز يعرف بأنه عبارة عن اصطدامات جزيئات الغاز مع جدار الإناء الموجود به الغاز . وعلى ذلك ، فكلما زادت أعداد جزيئات الغاز زاد ضغطه ، والعكس صحيح . وهكذا ، يمكن القول بأن الضغط الكلى ، فى خليط من التفاعلات والنواتج ، يتناسب طردياً مع عدد مولات الغازات الموجودة .

ولتعرف مدى تأثير الضغط على الاتزان الكيميائي لتفاعل ، فإنه يلزم معرفة ما إذا كان التفاعل مصحوباً بنقصان في الحجم أو بزيادة فيه .  
ويفرض أنه لدينا التفاعل المتزن التالي :



فإنه عند زيادة الضغط على هذا التفاعل ، و طبقاً لمبدأ لو شاتيليه ، فإن الاتزان سوف يختل ويسير التفاعل في الاتجاه ، الذي يقلل من فعل المؤثر ؛ أي إن التفاعل يسير في الاتجاه الذي يقلل من الضغط ، أي الاتجاه الذي يقل فيه عدد الجزيئات . وعلى ذلك نتوقع أن التفاعل يسير في الاتجاه الأمامي (حيث تصبح عدد الجزيئات 2 ، بدلاً من 4 ؛ أي اتجاه تكوين النوشادر) .  
والعكس يحدث تماماً عند خفض الضغط ، فنجد أن التفاعل يسير في الاتجاه الخلفي (اتجاه تفكك النوشادر) .

أما في حالات التفاعلات الغازية التي لا يصاحبها تغير في أعداد الجزيئات مثال ذلك ، التفاعل التالي:



(حيث إن عدد جزيئات المواد المتفاعلة هو 2 وكذلك المواد الناتجة عدد جزيئاتها أيضاً 2 فتكون :  $\Delta n = 2 - 2 = 0$ ) ؛ فنجد أن الضغط في هذه الحالة ليس له أي تأثير على حالة الاتزان الكيميائي الموجودة. ولذلك نقول إنه في حالة التفاعلات التي تكون لها  $\Delta n = 0$  ، فإن التغيرات في الضغط سوف لا يكون لها تأثير على موقع الاتزان .

وبالنسبة للكثظمة (التفاعلات) التي تشمل سوائل ، أو أجساماً صلبة فقط ، أو الاثنين معاً ، يكون تأثير التغير في الضغط على موقع الاتزان بسيطاً جداً ، ويمكن إهماله غالباً .

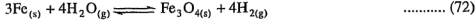
أما في حالة التفاعلات ، التي يكون الغاز أحد نواتجها أو متفاعلاتها ، مثل : التكسير الحراري لكربونات الكالسيوم :



فإنه في حالة التفاعل الاول (معادلة 76) ، نجد أنه عند زيادة الضغط ، فإن الاتزان يختل ويسير التفاعل في الاتجاه الخلفي ؛ أي إن التفاعل يزاح ناحية اليسار . كذلك ، في حالة التفاعل الثاني (معادلة 7) فإنه عند زيادة الضغط ، فإن التفاعل يزاح ناحية اليسار .

### مسألة:

ادرس أثر زيادة الضغط على التفاعل المتزن التالي :



### الحل:

عند دراسة هذا التفاعل :

$$n_1 = \text{عدد جزيئات المواد المتفاعلة (فى الحالة الغازية)} = 4$$

$$n_2 = \text{عدد جزيئات المواد الناتجة (فى الحالة الغازية)} = 4$$

$$\Delta n = n_2 - n_1 = 4 - 4$$

$$\Delta n = 0$$

ولذلك ، فإنه فى حالة هذا التفاعل نجد أن تغير الضغط لا يؤثر على موقع الاتزان (تبقى حالة الاتزان كما هى ، على الرغم من زيادة الضغط أو نقص الضغط)

### 3 - تأثير درجة الحرارة

لكى يمكن التنبؤ بتأثير التغير فى درجة الحرارة على تفاعل فى حالة اتزان ، فإنه يجب أن تكون طبيعة التأثير الحرارى المصاحب للتفاعل معلومة ؛ أى يجب معرفة ما إذا كان حدوث التفاعل يصاحبه امتصاص أو انبعاث حرارة .

ويمكن تقسيم التفاعلات الكيميائية - من حيث انبعاث أو امتصاص حرارة - إلى قسمين ، وهما :

أ - تفاعلات طاردة للحرارة      ب - تفاعلات ماصة للحرارة

وسوف نتناول - فى السطور التالية - كيفية تعرف تأثير التغير فى درجة الحرارة على التفاعلات المتزنة.

#### أ - التفاعلات الطاردة للحرارة (Exothermic reactions)

وهى تلك التفاعلات التى تتم ، ويصاحب حدوثها انبعاث للحرارة ، حيث يكون المحتوى الحرارى للنواتج أقل من المحتوى الحرارى للمتفاعلات .

ومثال لتلك التفاعلات : تفاعل غاز الهيدروجين مع غاز النيتروجين لتكوين غاز النوشادر مصحوباً بانبعاث كمية من الحرارة ، Q ، طبقاً للمعادلة:



وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه ، فإن هذا التفاعل الطارد للحرارة يتأثر بتغير درجة الحرارة ، فعند زيادة درجة الحرارة ، فإن الاتزان سوف يختل ويسير التفاعل فى الاتجاه ، الذى يقلل من درجة الحرارة ؛ أى إن التفاعل يسير فى الاتجاه العكسى؛ أى الاتجاه الذى تمتص فيه الحرارة بواسطة النوشادر المتكونة ؛ حيث

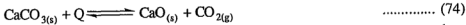
تتفكك وتكون المواد المتفاعلة (النيتروجين والهيدروجين) .

وعلى العكس من ذلك ، فإن خفض درجة الحرارة يؤدى إلى زيادة معدل التفاعل الأمامى ، وتكون جزء من النوشادر ؛ أى إن التفاعل يزاح فى الاتجاه الذى تنبعث فيه الحرارة .

ب - التفاعلات الماصة للحرارة (Endothermic reactions) .

وهى تلك التفاعلات التى تتم ، ويصاحب حدوثها امتصاص للحرارة ؛ حيث يكون المحتوى الحرارى للنواتج أكبر من المحتوى الحرارى للمتفاعلات .

ومن أمثلة هذه التفاعلات : الانحلال الحرارى لكربونات الكالسيوم :



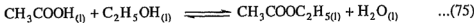
وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه، فإنه عند زيادة درجة الحرارة لهذا التفاعل ، فإن الاتزان سوف يزاح ناحية اليمين ؛ أى إن التفاعل يسير فى الاتجاه الأمامى (حيث تمتص كربونات الكالسيوم جزءاً من الحرارة وتتفكك) . بمعنى آخر : يزداد انحلال كربونات الكالسيوم بزيادة درجة الحرارة . وعلى العكس من ذلك ، فإن خفض درجة الحرارة يجعل التفاعل يزاح جهة اليسار .

ويمكن تلخيص تأثير درجة الحرارة على حالات الاتزان الكيمياءى على النحو التالى :

- أ - فى حالة التفاعلات الطاردة للحرارة ، يؤدى رفع درجة الحرارة إلى إزاحة الاتزان من اليمين إلى اليسار، على حين يؤدى خفض درجة الحرارة إلى إزاحة الاتزان من اليسار إلى اليمين .
- ب - فى حالة التفاعلات الماصة للحرارة ، فإن رفع درجة الحرارة يؤدى إلى إزاحة الاتزان من اليسار إلى اليمين ، فى حين يؤدى خفضها إلى إزاحة الاتزان من اليمين إلى اليسار .

#### تأثير إضافة العوامل الحفازة

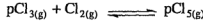
عند إضافة العامل المساعد (الحفاز) إلى نظام متفاعل بكميات قليلة نسبياً ، فإن ذلك يؤدى إلى تغيير فى السرعة التى يصل بها النظام (التفاعل) إلى حالة الاتزان . فعند إضافة العامل الحفاز إلى نظام متزن؛ فإن ذلك لا يؤثر على تركيز المواد فى النظام ؛ أى إن العامل المساعد يؤثر فقط على السرعة التى يصل بها النظام إلى حالة اتزان ؛ فالعامل الحفاز يؤثر على معدل سرعة التفاعلين الأمامى والعكسى بالدرجة نفسها . ولذلك فإن إضافة العامل الحفاز ليس لها أى تأثير على موضع الاتزان ، ولكن يتم الوصول إلى حالة الاتزان بسرعة أعلى فى وجود العامل الحفاز ، عنها فى عدم وجوده . وسنوضح ذلك بالمثال التالى :



إن هذا التفاعل قد يتطلب أسابيع ، قبل أن يصل إلى حالة اتزان ، ولكن عند إضافة (HCl) الذى يعمل كعامل حفاز ، فإن هذا التفاعل يصل إلى حالة الاتزان فى زمن أقل بكثير . وفى الوقت نفسه ، تبقى تراكيزات المواد المتفاعلة والمواد الناتجة ثابتة ، لا تتأثر ولا تتغير ، كما يبقى موضع الاتزان دون تغيير .

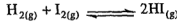
### أسئلة ومسابئلة عامة

- 1 - عرف كلاً مما يأتي :  
قانون فعل الكتلة - حالة الاتزان الكيميائي - العامل الحفاز .
- 2 - ما العلاقة بين  $K_p$  و  $K_c$  في التفاعلات الغازية؟
- 3 - هل تكون  $K_p$  أصغر أم أكبر من  $K_c$  ، إذا كان عدد مولات المتفاعلات أصغر من عدد مولات النواتج .
- 4 - إذا كان مقسوم التفاعل عند نقطة معينة من التفاعل أصغر من ثابت الاتزان ، ماذا يحدث للتفاعل؟
- 5 - عند حدوث الاتزان الكيميائي في التفاعل التالي :



وجد أن تراكيزات  $pCl_3$  و  $Cl_2$  و  $pCl_5$  كانت على التوالي هي 1.0 و 0.90 و 0.12 ممول في اللتر .

- احسب  $K_p$  و  $K_c$  تحت ظروف التجربة ،  $t = 27^\circ C$  .
- 6 - اشرح تأثير إسخال كمية إضافية لأحد المتفاعلات على تفاعل في حالة اتزان.
- 7 - اشرح تأثير إسخال كمية إضافية لأحد النواتج على تفاعل في حالة اتزان .
- 8 - ما تأثير رفع الضغط الكلي على حالة اتزان في كل من الحالات التالية :  
أ - تفاعل فيه عدد مولات الغازات المتكونة أصغر من عدد مولات الغازات المتفاعلة؟  
ب - تفاعل فيه عدد مولات الغازات المتكونة أكبر من عدد مولات الغازات المتفاعلة؟  
ج - تفاعل تتساوى فيه عدد مولات الغازات الناتجة والمتفاعلة؟  
د - تفاعل فيه كل المتفاعلات والنواتج سوائل أو جوامد؟
- 9 - احسب ثوابت الاتزان  $K_c$  و  $K_p$  عند درجة  $395^\circ C$  للتفاعل :



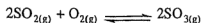
علماً بأن تراكيزات الاتزان هي :

$$[H_2] = 6.4 \times 10^{-3} M , \quad [I_2] = 1.60 \times 10^{-3} M ,$$

$$[HI] = 2.5 \times 10^{-2} M .$$

- 10 - ثابت الاتزان  $K_c$  للتفاعل :  
 $2HI_{(g)} \rightleftharpoons H_{2(g)} + I_{2(g)}$   
عند درجة حرارة  $425^\circ C$  بلغ 1.84 .

احسب  $K_p$  للتفاعل السابق ، ثم احسب  $K_c$  و  $K_p$  للتفاعل :



11 - إذا علم أن  $K_c$  للتفاعل :

عند درجة حرارة  $727^\circ C$  تبلغ  $4.17 \times 10^{-2}$  .

ما اتجاه التفاعل عند خلط  $0.40 M$  من  $SO_3$  و  $0.10 M$  من  $O_2$  و  $0.02 M$  من  $SO_2$  ؟

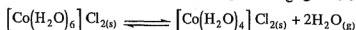
12 - وضع  $0.5 \text{ gm}$  من غاز  $N_2O_4$  في وعاء حجمه  $2.0L$  عند درجة حرارة  $25^\circ C$  ، وترك في الوعاء

حتى تم الأتزان الكيميائي حسب المعادلة :



احسب الضغط الجزئي لغاز  $N_2O_4$  بعد الأتزان .

13 - يتم الأتزان التالي مع مادة كلوريد الكوبالت :

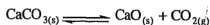


ما لون مادة كلوريد الكوبالت ، إذا وضعت في وعاء مفتوح في جو :

أ - رطب                      ب - جاف

اشرح ووضح إجابتك في كل حالة .

14 - إذا أخذنا في الاعتبار التفاعل :



هل تزداد كمية  $CaCO_3$  أم تقل أم تظل كما هي ، عندما :

أ - تزال كمية من غاز  $(CO_2)$  من التفاعل بعد الأتزان .

ب - يزداد الضغط الكلي .

ج - تضاف كمية من  $CaO_{(s)}$  .





## الفصل الثانى

### الاتزان الأيونى

---

- ◆ الإلكتروليتات القوية والإلكتروليتات الضعيفة
- ◆ تفكك الأحماض الضعيفة (قانون أوستفالد للتخفيف)
- ◆ تفكك القواعد الضعيفة
- ◆ تأين الأحماض عديدة البروتون
- ◆ الحاصل الأيونى للماء (تفكك الماء)
- ◆ الرقم الهيدروجينى والرقم الهيدروكسىلى
- ◆ المحاليل المنظمة
- ◆ حساب قيمة pH لمحلول منظم
- ◆ الأدلة
- ◆ ميكانيكية عمل الأدلة فى الأوساط الحمضية والقاعدية
- ◆ تأثير (فعل) الأيون المشترك
- ◆ التحلل المائى للأملاح (التميؤ)
- ◆ حاصل الإذابة الملح شحيح الذوبان
- ◆ أهمية حاصل الذوبانية فى عمليات الترسيب



## الإلكتروليتات

يعرف الإلكتروليت (Electrolyte) بأنه تلك المادة ، التى عند إذابتها فى الماء ، تكون محلولاً له القدرة على توصيل التيار الكهربى ، ويعرف محلول هذه المادة بالمحلول الإلكتروليتى . وترجع قدرة هذا المحلول التوصيل الكهربى إلى تفكك الإلكتروليت إلى أيونات ، تتحرك وتحمل التيار الكهربى أثناء حركتها .  
وتنقسم الإلكتروليتات حسب درجة تفككها وتأيئها فى محاليلها إلى قسمين :

### أ - الإلكتروليتات القوية :

وهى التى تتفكك تفككاً كاملاً فى محاليلها المائية .  
ومن أمثلتها :

#### 1 - الأحماض القوية :

مثل حمض الهيدروكلوريك (HCl) ، وحمض الكبريتيك (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) .

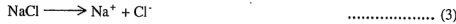
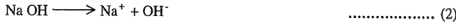
#### 2 - القواعد القوية :

مثل : هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) ، وهيدروكسيد الكالسيوم Ca(OH)<sub>2</sub> .

#### 3 - الأملاح :

مثل : كلوريد الصوديوم (NaCl) وكلوريد الكالسيوم (CaCl<sub>2</sub>) .

ويمكن التعبير عن تفككها بمعادلات ذات اتجاه واحد ، مثل :



### ب - الإلكتروليتات الضعيفة :

وهى التى تتفككاً تفككاً جزئياً ؛ أى إن تفككها يكون غير تام .  
ومن أمثلتها :

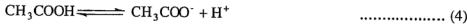
#### 1 - الأحماض الضعيفة :

مثل : حمض الخليك (CH<sub>3</sub>COOH) ، وحمض الفوسفوريك (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) .

#### 2 - القواعد الضعيفة :

مثل هيدروكسيد الأمونيوم (NH<sub>4</sub>OH) .

ويمكن التعبير عن تفككها بمعادلات ذات اتجاهين (معادلات متزنة) ، كما يلى :

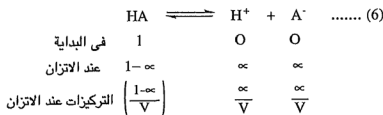


وكما هو واضح ، فإن التفكك غير تام ، وتتضح حالة اتزان بين الجزيئات غير المتفككة والأيونات الناتجة ، وعلى ذلك فإنه يمكن تطبيق قوانين الاتزان الكيميائي على مثل هذه الأنظمة . وسوف نقوم بدراسة عدد كبير من الاتزانات الأيونية ، التي تحدث في المحاليل المائية للإلكتروليتات الضعيفة ، وعلى سبيل المثال :دراسة تفكك الأحماض والقواعد الضعيفة في محاليلها المائية ، والاتزان الحادث في هذه الحالة ، وكذلك تفكك الماء . وسوف ندرس أيضاً بعض الاتزانات غير المتجانسة .

### تفكك الإلكتروليتات الضعيفة

#### أ - تفكك الأحماض الضعيفة :

نفرض أنه لدينا واحد مول من إلكتروليت ضعيف "HA" في حجم قدره "V" ، وأن درجة تفككه هي « $\infty$ » ، فإنه يمكن التعبير عن تفكك هذا الإلكتروليت طبقاً للمعادلة:



وبتطبيق قانون فعل الكتلة ، فإن ثابت تفكك الحمض الضعيف هو :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$$K_a = \frac{\frac{\infty}{V} \cdot \frac{\infty}{V}}{\frac{1 - \infty}{V}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$K_a = \frac{\infty^2}{V(1 - \infty)} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\infty^2 = K_a \cdot V (1 - \infty) \quad \dots\dots\dots (10)$$

وفي حالة الإلكتروليتات الضعيفة جداً ، فإنه يمكن إهمال قيمة « $\infty$ » بالمقارنة بالوحدة ، وتؤول المعادلة

إلى :

$$\infty^2 = K_a \cdot V \quad \dots\dots\dots (11)$$

$$\infty = \sqrt{K_a \cdot V} \quad \dots\dots\dots (12)$$

$$C = \frac{1}{v} \quad \text{وحيث إن}$$

$$\therefore \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \quad (13) \dots\dots\dots$$

وهذه العلاقة تربط بين درجة تفكك الإلكتروليت الضعيف وبين ثابت تفككه ، وتعرف هذه العلاقة باسم «قانون أوستفالد للتخفيف» ، ويعرف قانون أوستفالد للتخفيف بأنه : «تناسب درجة تفكك الإلكتروليت الضعيف تناسباً عكسياً مع تركيزه» .

مثال (1) :

إذا علمت أن درجة التفكك لحلول (O.1M) حمض الخليك تساوي  $(1.323 \times 10^{-3})$  ، احسب ثابت التاين ( $K_a$ ) لحمض الخليك .

الحل :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}}$$

$$K_a = \alpha^2 C$$

$$K_a = (1.323 \times 10^{-3})^2 \times 0.1$$

$$K_a = 1.75 \times 10^{-5}$$

مثال (2) :

احسب ثابت التفكك لحلول (O.1M) وحمض الخليك ، علماً بأن الـ pH له تساوى (2.88) ، ثم احسب درجة التفكك للحمض .

الحل :

يتفكك الحمض طبقاً للمعادلة :



$$\text{pH} = 2.88$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} \quad \text{ولكن}$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-2.88} = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = 1.3 \times 10^{-3} \quad \text{ولكن}$$

وحيث إن ثابت تفكك الحمض ،  $K_a$  ، يمكن حسابه باستخدام المعادلة :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{1.3 \times 10^{-3} \times 1.3 \times 10^{-3}}{0.1}$$

$$K_a = 1.69 \times 10^{-5}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{\frac{1.69 \times 10^{-5}}{0.1}}$$

$$\alpha = 0.041$$

ولكن

### ب - تفكك القواعد الضعيفة

بالطريقة نفسها ، يمكن تطبيق ما سبق على القواعد الضعيفة ، فإذا كان لدينا قاعدة ضعيفة "BOH" ، درجة تفككها « $\alpha$ » ، وأن ثابت تفككها هو "K<sub>b</sub>" ، وأن هذه القاعدة تتفكك طبقاً للمعادلة التالية :



ويتطبيق قانون فعل الكتلة ، فإن ثابت التفكك "K<sub>b</sub>" يمكن حسابه من المعادلة:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C}} \quad (15)$$

مثال (3) :

إذا علمت أن درجة التفكك لحلول النوشادر (0.01M) تساوى (4.2%) . احسب ثابت التفكك "K<sub>b</sub>" للنوشادر .

الحل :

تفكك النوشادر في الماء طبقاً للمعادلة :



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]}$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{4.2}{100} \times 0.01 = 4.2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 4.2 \times 10^{-4}$$

ولكن

$$[\text{NH}_3] = 1 \times 10^{-2}$$

$$K_b = \frac{(4.2 \times 10^{-4})(4.2 \times 10^{-4})}{(10^{-2})} = 1.8 \times 10^{-5}$$

### تفكك الأحماض عديدة البروتون

لقد درسنا تفكك الأحماض إحادية البروتون ، مثل : حمض الخليك ، وهى تلك الأحماض التى رمزنا لها بالرمز "HA" .

والآن سوف ندرس الأحماض متعددة البروتون ، وهى تنقسم إلى قسمين، وهما :

### أ - تفكك الأحماض ثنائية البروتون

عند دراسة تفكك حمض ثنائى البروتون " $H_2A$ " ، مثل : حمض كبريتيد الهيدروجين ( $H_2S$ ) ، فإنه يتفكك على خطوتين :

الخطوة الأولى :



وثابت تفكك هذه الخطوة ، هو :

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad \dots\dots\dots (17)$$

الخطوة الثانية :



وثابت تفكك هذه الخطوة هو :

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} \quad \dots\dots\dots (19)$$

ويمكن تمثيل التفكك الكلى للحمض ثنائى البروتون على النحو التالى :



أى إن ثابت التفكك الكلى للحمض ( $K_a$ ) ثنائى البروتون يمكن كتابته على الصورة التالية :

$$K_a = \frac{[H^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} \quad \dots\dots\dots (21)$$

وهذا المقدار يمكن الحصول عليه بضرب ( $K_{a_2} \times K_{a_1}$ )

أى إن :

$$K_a = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \quad \dots\dots\dots (22)$$

### ب - تفكك الأحماض ثلاثية البروتون :

عند دراسة تفكك حمض ثلاثى البروتون " $H_3A$ " ، مثل : حمض الفوسفوريك ( $H_3PO_4$ ) ، فإنه يتفكك على ثلاث خطوات :

الخطوة الأولى :



وثابت التفكك لهذه الخطوة ،  $K_{a_1}$  يكتب على الصورة التالية :

$$K_{a_1} = \frac{[H^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} \quad \dots\dots\dots (24)$$

الخطوة الثانية :

وفيها يتفكك الأيون  $(H_2PO_4^-)$  ، طبقاً للمعادلة :



وثابت تفكك هذه الخطوة هو :

$$K_{a_2} = \frac{[H^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \quad (26)$$

الخطوة الثالثة :

وفيها يتفكك الأيون  $(HPO_4^{2-})$  ، طبقاً للمعادلة :



$$K_{a_3} = \frac{[H^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} \quad (28)$$

ويمكن تمثيل التفكك الكلي للحمض ثلاثي البروتون على النحو التالي :



وبالتالى يكون ثابت التفكك الكلى :

$$K_a = \frac{[H^+]^3[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]} \quad (30)$$

وهذا المقدار يمكن الحصول عليه بضرب  $(K_{a_3} \times K_{a_2} \times K_{a_1})$

أى إن :

$$K_a = K_{a_1} \cdot K_{a_2} \cdot K_{a_3} \quad (31)$$

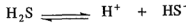
مثال (4) :

احسب تركيزات  $[H^+]$  ،  $[HS^-]$  ،  $[S^{2-}]$  ،  $[H_2S]$  فى محلول (0.1M) من  $H_2S$  . (علمًا بأن :

$$(K_{a_1}(H_2S) = 1.1 \times 10^{-7} , K_{a_2}(HS^-) = 1.0 \times 10^{-14})$$

الحل :

معادلة التفكك الأول لحمض  $H_2S$  ، يمكن كتابتها كما يلى :



$$0.1 \quad \quad \quad 0 \quad \quad \quad 0$$

$$\text{عند الاتزان} \quad 0.1 - X \quad \quad X \quad \quad X$$



$$K_{a_1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} = \frac{X \cdot X}{0.1 - X}$$

ويمكن إهمال قيمة X بالمقارنة بالقدار 0.1

$$K_{a_1} = \frac{X^2}{0.1}$$

$$X^2 = 0.1 \times K_{a_1}$$

$$X^2 = 0.1 \times 1.1 \times 10^{-7} = 1.1 \times 10^{-8}$$

$$X = 1.0 \times 10^{-4}$$

$$X = [H^+] = [HS^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol / L}$$

ومن معادلة التفكك الثانى للحمض :



$$K_{a_2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]}$$

$$K_{a_2} = [S^{2-}]$$

$$\therefore [S^{2-}] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ mol / L}$$

الحاصل الأيونى للماء : ( $K_w$ ) :

يعد الماء النقى إلكتروليت ضعيفاً ، وهو موصل ضعيف للتيار الكهربى . وطبقاً لنظرية أرهينيوس ، فإن الماء يتفكك (يتأين) طبقاً للمعادلة التالية :



"  $H_3O^+$  " هو أيون الهيدرونيوم ، وهو عبارة عن أيون هيدروجين ( $H^+$ ) ذائب فى جزئ ماء . وعلى ذلك ، فإنه يمكن كتابة المعادلة السابقة فى الصورة البسيطة التالية :



وحيث إن الماء عبارة عن إلكتروليت ضعيف ، وأن تفككه يمثل تفاعلاً مترزناً ، فإنه يمكن تطبيق قانون فعل الكتلة عليه ؛ حيث يمكن حساب ثابت الاتزان ( $K_1$ ) من المعادلة :

$$K_1 = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad \dots\dots\dots (34)$$

وحيث إن الماء إلكتروليت ضعيف ، أى إن الجزء الذى يتفكك منه صغير جداً ،

فإنه يمكن اعتبار أن تركيز الماء وكأنه ثابت ؛ أى إن  $[H_2O]$  = ثابت :

$$K_1 \times [H_2O] = [H^+][OH^-] \quad \dots\dots\dots (35)$$

$$K_i \times \text{ثابت} = [H^+][OH^-] \quad (36)$$

( $[H_2O] = 55.5 \text{ mol/l}$  ,  $K_i = 1.8 \times 10^{-16}$  عند درجة حرارة  $25^\circ \text{C}$ )  
 وحيث إن حاصل ضرب ثابت ( $K_i$ ) في ثابت  $[H_2O]$  هو مقدار ثابت قيمته ( $10^{-14}$ ) ، وهذا الثابت الجديد يرمز له "  $K_w$  " ، وهو ما يعرف بثابت تفكك الماء أو الحاصل الأيوني للماء .

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (37)$$

ويعرف الحاصل الأيوني للماء ( $K_w$ ) بأنه عبارة عن مقدار ثابت ، وهو يساوي حاصل ضرب تركيز أيون الهيدروجين وتركيز أيون الهيدروكسيل ، وهو يساوي قيمة ثابتة مقدارها ( $10^{-14}$ ) .

$$\therefore [H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (38)$$

وفي حالة المحاليل المتعادلة ، فإن :

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \quad (39)$$

أما في حالة المحاليل الحمضية ، فإن :

$$[H^+] > [OH^-]$$

$$[H^+] > 10^{-7}$$

$$[H^+] = 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, \dots$$

أما في حالة المحاليل القاعدية ، فإن :

$$[H^+] < [OH^-]$$

$$[H^+] < 10^{-7}$$

$$[H^+] = 10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}, \dots, 10^{-14}$$

### الرقم الهيدروجيني (الأس الهيدروجيني) : pH

هو اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهيدروجين  $[H^+]$  في المحلول ، ويعبر عنه رياضياً بالمعادلة :

$$pH = -\log [H^+] \quad (39)$$

ويعد الرقم الهيدروجيني دالة في تركيز أيون الهيدروجين في المحلول .

### الرقم (الأس) الهيدروكسيلي : pOH

هو اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الهيدروكسيل  $[OH^-]$  في المحلول .

ويعبر عنه رياضياً بالمعادلة :

$$pOH = -\log [OH^-] \quad (40)$$

### الرقم الهيدروجيني للأحماض والقواعد والأملاح

#### (أ) في حالة المحاليل المتعادلة

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$$

حيث إن :

وبالتعويض عن قيمة  $[H^+]$  في معادلة الأس الهيدروجيني :

$$pH = -\log [H^+]$$

$$pH = -\log 10^{-7}$$

$$pH = 7 \log 10 \quad (\log 10 = 1)$$

$$pH = 7$$

ويتضح من ذلك ، أن الرقم الهيدروجيني للمحلول المتعادل (وكذلك الماء النقي) هو "7" .

#### ب - في حالة المحاليل الحمضية

$$[H^+] > [OH^-]$$

حيث إن

$$\therefore [H^+] = 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}$$

.....

وبالتعويض عن قيمة  $[H^+]$  في معادلة الرقم الهيدروجيني :

$$pH = -\log [H^+]$$

$$pH = -\log 10^{-6}$$

$$pH = 6 \log 10$$

$$pH = 6$$

$$pH < 7$$

وهكذا ، نجد أنه في حالة المحاليل الحمضية ، فإن الرقم الهيدروجيني لها يكون أقل من 7 . وكلما زادت الحمضية ، قلت قيمة الرقم الهيدروجيني له .

#### ج - في حالة المحاليل القاعدية

$$[H^+] < [OH^-]$$

حيث إن

$$[H^+] \approx 10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}, \dots$$

وبالتعويض عن قيمة  $[H^+]$  في معادلة الرقم الهيدروجيني :

$$pH = -\log [H^+]$$

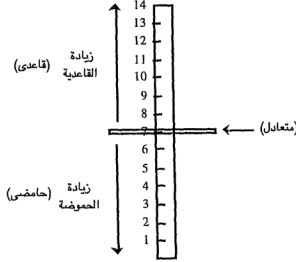
$$pH = -\log 10^{-8}$$

$$pH = +8 \log 10$$

$$pH = 8$$

$$\therefore pH > 7$$

أى إنه فى حالة المحاليل القاعدية ، فإن الرقم الهيدروجينى لها يكون أكبر من 7. زادت القاعدية ، كلما زادت قيمة الرقم الهيدروجينى لها .  
وهكذا ، وبما سبق يتضح أنه يمكن معرفة نوع المحلول والاستدلال على هويته ، من خلال معرفة قيمة الرقم الهيدروجينى (pH) له ، وباستخدام المسطرة التدريجية التالية :



شكل (1-2) : المسطرة التدريجية .

فإذا كان المحلول له رقم هيدروجينى أقل من 7 ، فإن المحلول يكون حامضياً . فإذا كان لدينا محلولان ، أحدهما له رقم هيدروجينى = 5 ، والآخر له رقم هيدروجينى = 3. فإن المحلول الأخير يكون أكثر حامضية ؛ أى إن الحامضية تزداد كلما قلت قيمة الرقم الهيدروجينى .  
أما إذا كان المحلول له رقم هيدروجينى أكبر من 7 ، فإن المحلول يكون قاعدياً ، وتزداد القاعدية كلما ازدادت قيمة الرقم الهيدروجينى ؛ حتى تصل إلى أعلى قيمة ممكنة وهى "14".  
أما إذا كان المحلول له رقم هيدروجينى يساوى 7 ، دلّ ذلك على أن هذا المحلول متعادل .

#### العلاقة بين pH , pOH

من تعريف الحامل الأيونى للماء ، فإن :

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14} \quad (41)$$

ويأخذ اللوغاريتم الطرفين ، فإن :

$$\log [H^+] + \log [OH^-] = \log 10^{-14} \quad (42)$$

$$\log [H^+] + \log [OH^-] = -14 \quad (43)$$

ويضرب طرفى المعادلة السابقة فى (-1) :

$$- \log [H^+] + (- \log [OH^-]) = 14 \quad (44) \dots\dots\dots$$

$$pOH = - \log [OH^-] \quad \text{و} \quad pH = - \log [H^+] \quad \text{ولكن}$$

$$\therefore pH + pOH = 14 \quad (45) \dots\dots\dots$$

أى إن مجموع الرقم الهيدروجينى والرقم الهيدروكسيلي يساوى مقداراً ثابتاً وهو (14) . فإذا عرفت قيمة أحدهما ، يمكن بواسطة العلاقة السابقة حساب قيمة الآخر .

$$pH = - \log [H^+] \quad \text{ومن المعادلة :}$$

ويأخذ عكس اللوغاريتم ، فإنه يمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية:

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

وباستخدام هذه العلاقة ، فإنه يمكن حساب تركيز أيونات الهيدروجين لحلول معلوم رقمه الهيدروجينى .

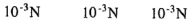
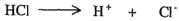
**أمثلة ومسائل محلولة على pH , pOH**

مثال (5) :

احسب الرقم الهيدروجينى لحلول 0.001 ع من حمض الهيدروكلوريك .

**الحل:**

حيث إن حمض الهيدروكلوريك إلكتروايت قوى ، فإن :



$$\therefore [H^+] = 10^{-3}$$

$$pH = - \log [H^+]$$

$$pH = - \log 10^{-3}$$

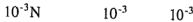
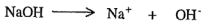
$$\underline{pH = 3}$$

مثال (6) :

احسب الرقم الهيدروجينى لحلول 0.001 ع من هيدروكسيد الصوديوم .

**الحل:**

حيث إن هيدروكسيد الصوديوم إلكتروايت قوى ، فإن :



$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}}$$

$$[H^+] = 10^{-11}$$

$$\therefore pH = -\log[H^+]$$

$$pH = -\log 10^{-11}$$

$$\underline{pH = 11}$$

مثال (7) :

احسب الـ pOH لمحلول تركيز أيون الهيدروجين ، له يساوى (0.05 M) .

الحل :

$$[H^+] = 0.05 \text{ M}$$

$$pH = -\log [H^+]$$

$$pH = -\log 0.05$$

$$pH = + 1.3$$

$$pH + pOH = 14$$

ولكن :

$$\therefore pOH = 14 - pH$$

$$pOH = 14 - 1.3$$

$$\underline{pOH = 12.7}$$

مثال (8) :

احسب تركيز أيون الهيدروجين  $[H^+]$  ، وتركيز أيون الهيدروكسيل  $[OH^-]$  ، لمحلول pH = 9 .

$$[H^+] = 10^{-pH}$$

الحل :

$$pH = 9$$

وحيث إن

$$\therefore [H^+] = 10^{-9}$$

فإن :

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

ولكن

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{10^{-9}}$$

$$[OH^-] = 10^{-5}$$

### المحاليل المنظمة :

الحاليل المنظمة هى تلك المحاليل ، التى تقاوم التغير فى الرقم الهيدروجينى - من خلال إعادة تنظيم نفسها داخلياً - بحيث يبقى الرقم الهيدروجينى ثابتاً دون تغير ؛ فمثلاً : إضافة نقطة واحدة من محلول 0.2 (M) من حمض الهيدروكلوريك إلى لتر من الماء يخفض قيمة الـ (pH) من (7) إلى (5) ، ولكن ، وعند إضافة الكمية نفسها من الحمض إلى محلول متعادل ، يحتوى على خليط من أملاح الفوسفات ، نجد أن "pH" لا يتغير، ويسمى مثل هذا المحلول بالمحلول المنظم .

وفى الحقيقة ، فإن للمحاليل المنظمة أهمية كبيرة فى كثير من العمليات الحيوية، التى تتم داخل أجهزة الكائنات الحية . فنجد - مثلاً - أن المعدة تؤدى وظيفتها عند مدى معين من الرقم الهيدروجينى ، والذى يتحقق من خلال المحاليل المنظمة . كذلك نجد أن الغدد ، تعمل بكفاءة عند مدى معين من الرقم الهيدروجينى ، فإذا حدث خلل فى ذلك الرقم ، اختل عمل هذه الغدد .

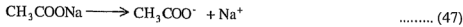
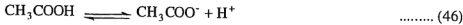
وللمحاليل المنظمة أهمية كبيرة فى الكيمياء التحليلية ، فبعض عمليات الترسيب تتم عند قيم معينة وثابتة من الـ pH ، ولها كذلك أهميته فى التفاعلات اللوئية؛ إذ يتوقف تكوين اللون أحياناً على قيمة الـ pH للمحلول .

والمحلول المنظم - بصفة عامة - يتكون من حمض ضعيف وأحد أملاحه، مثل : حمض الخليك وخلات الصوديوم ، أو من قاعدة ضعيفة وأحد أملاحها، مثل : هيدروكسيد الأمونيوم وكوريد الأمونيوم .

#### تأثير إضافة قليل من حمض قوى أو قاعدة قوية إلى محلول منظم

عند إضافة قليل من حمض قوى أو قاعدة قوية ، إلى محلول منظم ، مثل : (حمض الخليك وخلات الصوديوم) ، فإن الـ pH لذلك المحلول المنظم تبقى تقريباً ثابتة، ويمكن تفسير ذلك على النحو التالى :

تتفكك محتويات المحلول المنظم على النحو التالى :



وكما هو واضح ، فإن حمض الخليك وهو حمض ضعيف قد تفكك جزئياً، ونشأت حالة انتران بين الأيونات الناتجة والجزء غير المتفكك من الحمض ، بينما نجد أن ملح خلات الصوديوم قد تفكك كلية إلى أيوناته (تعد معظم الأملاح الإلكترونية قوية) .

وعند إضافة قليل من حمض HCl ، وهو حمض قوى ، فإنه يتفكك فى المحلول كلية إلى أيوناته :



وهكذا ، نجد أن أيونات الهيدروجين ( $\text{H}^+$ ) تزداد فى المحلول نتيجة تفكك الحمض . وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه ، فإن انتران الحمض فى المعادلة (46) سوف يختل ويسير التفاعل فى الاتجاه الخلفى ، حيث

تختفى كمية من أيونات الهيدروجين نتيجة اتحادها مع أيونات الخلات . وهكذا يبقى تركيز أيونات الهيدروجين في المحلول تقريباً ثابتاً . وهكذا ، تبقى قيمة الـ pH للمحلول تقريباً ثابتة ، رغم إضافة قليل من الحمض القوي إلى المحلول .

أما عند إضافة قليل من قاعدة قوية ، مثل : هيدروكسيد الصوديوم ، NaOH ، فإنها تتفكك في المحلول وتفككا تاماً :



ونجد أن أيونات الهيدروكسيل شرهة جداً لأيونات الهيدروجين (الموجودة في حالة اتزان في معادلة تفكك حمض الخليك) ، حيث تتحد معها لتكون جزيئات الماء المتعادل :



وهكذا ، يحدث خلل في معادلة الاتزان لحمض الخليك ، ينتج عنه ، وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه ، يسير التفاعل في الاتجاه الأمامي ، حيث يتفكك حمض الخليك ، وينتج أيونات هيدروجين  $[\text{H}^+]$  تعوض تلك التي اتحدت مع أيون الهيدروكسيل . وهكذا تبقى أيونات الهيدروجين في المحلول ثابتة ، وتبقى أيضاً قيمة الـ pH للمحلول ثابتة تقريباً .

### حساب قيمة pH لمحلول منظم

نفرض أنه لدينا حمض ضعيف "HA" ، وأحد أملاحه وهو "NaA" حيث يتفكك الحمض الضعيف تفككاً جزئياً ، بينما يتفكك الملح تفككاً تاماً ، طبقاً لما يلي :



وحيث إن الحمض يتفكك جزئياً ، ويتطابق قانون فعل الكتلة ، فإنه يمكن التعبير عن ثابت تفكك هذا الحمض كما يلي :

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (53) \dots\dots\dots$$

وحيث إن درجة تفكك الحمض ضعيفة ، فإن تركيز  $[\text{A}^-]$  الناتجة عن تفككه تكون قليلة جداً بالنسبة لتركيز  $[\text{A}^-]$  الناتجة من تفكك الملح . وبالتالي يكون تركيز  $[\text{A}^-]$  في المحلول مساوياً لتركيز الملح [Salt] . وكذلك ، فإن [HA] يعتبر ثابتاً ، حيث إن الجزء المتفكك منه صغير جداً . وعلى ذلك ، وفي المعادلة السابقة ، يمكن التعويض عن :

$$\begin{aligned} [\text{salt}] &= [\text{A}^-] \\ [\text{acid}] &= [\text{HA}] \\ \therefore K_a &= [\text{H}^+] \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]} \quad (54) \dots\dots\dots \end{aligned}$$



ويأخذ اللوغاريتم للطرفين ، فإن :

$$\log K_a = \log [H^+] + \log \frac{[salt]}{[acid]} \quad (55)$$

بضرب الطرفين  $\times -1$

$$-\log K_a = -\log [H^+] - \log \frac{[salt]}{[acid]} \quad (56)$$

$$pK_a = pH - \log \frac{[salt]}{[acid]} \quad (57)$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]} \quad (58)$$

وحيث إن ثابت تأين الحمض "  $K_a$  " مقدار ثابت ، فإن المقدار ( $pK_a$ ) يكون أيضاً مقداراً ثابتاً ،

ويتضح أن قيمة الـ pH لأي محلول منظم ، تعتمد فقط على النسبة  $\frac{[salt]}{[acid]}$  : أي النسبة بين تركيزي الملح والحمض .

ويوضح جدول (1-2) قيم (pH) لمحلول منظم ، يتكون من حمض الخليك وخلات الصوديوم ، ذات تراكيزات مختلفة من ملح الخلات .

جدول (1-2) : قيم الأس الهيدروجيني لمحلول منظم عند تراكيزات مختلفة من الملح .

	[CH <sub>3</sub> COONa]	[CH <sub>3</sub> COOH]	[salt]/[acid]	pH
1	0.01	0.10	0.1	3.74
2	0.05	0.10	0.5	4.44
3	0.10	0.10	1.5	4.74
4	0.50	0.10	5.0	5.44
5	1.00	0.10	10.5	5.74

ويطبق العلاقة بين pH لمحلول منظم ،  $pK_a$  للحمض الضعيف في جالة المحاليل المنظمة أرقام 1 ،

3 ، 5 ، في الجدول السابق [  $pK_a$  لحمض الخليك = 4.74 ]:

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

$$pH_{(1)} = 4.74 + \log 0.1 = 4.74 - 1.00 = 3.74$$

$$\text{pH}_{(3)} = 4.74 + \log 1.0 = 4.74 + 0.00 = 4.74$$

$$\text{pH}_{(5)} = 4.74 + \log 10.0 = 4.74 + 1.00 = 5.74$$

ومن النتائج السابقة ، نستنتج ما يلي :

$$\text{pH} = \text{pK}_a \quad \text{فإن} , \quad \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]} = 1.0 \quad (1) \text{ عندما تكون النسبة}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a - 1 \quad \text{فإن} , \quad \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]} = 0.1 \quad (2) \text{ عندما تكون النسبة}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_a + 1 \quad \text{فإن} , \quad \frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]} = 10 \quad (3) \text{ عندما تكون النسبة}$$

ومن ذلك يتضح ، أنه يمكن تحضير عدة محاليل منظمة ، تختلف في قيمة الـ pH لها بالتحكم في نسبة  $\frac{[\text{salt}]}{[\text{acid}]}$  في المحلول المنظم .

ومما هو جدير بالذكر أن المحاليل البيولوجية ، والتي تتم فيها معظم العمليات الحيوية في جسم الإنسان تكون ذات طبيعة منظمة ، وعادة ما يكون مدى الـ pH اللازم للنشاط الحيوى الطبيعى محكماً جداً ، وفى مدى ضيق للغاية . وعلى سبيل المثال : فإن الاتزان الموجود داخل جسم الإنسان بالنسبة للمحى الكربونات والبيكربونات هو المسئول عن حفظ قيمة الـ pH للدم في حدودها الطبيعية ، والتي تتراوح بين (7.35 - 7.44) . والمسئول عن ذلك هو الطبيعة المنظمة للمحى الكربونات والبيكربونات، والتي يمكن اعتبارهما كمحلول منظم مكون من :  $\text{HCO}_3^-$  - يمكن اعتباره حمضاً ضعيفاً - و  $\text{CO}_3^{2-}$  ، يمكن اعتباره ملحاً للحمض الضعيف . والنسبة بينهما  $[\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_3^{2-}] \approx$  مقدار ثابت . ينشأ عن ذلك ثبات قيمة الـ pH لدم الإنسان عند المدى السابق الإشارة اليه .

وعند تغير قيمة الـ pH لدم الإنسان عن المدى المذكور لأى سبب ، فإن الدم سوف يفقد قدرته على نقل الأكسجين من الرئتين إلى خلايا الجسم ، مما قد يؤدى إلى الوفاة .

وتجدر الإشارة إلى أن للمحاليل المنظمة مجالاً محدوداً تعمل في مداه . وقد يصل هذا المجال إلى حدود وحدتين فقط من وحدات الرقم الهيدروجينى . وكذلك ، نذكر أن التخفيف لا يؤثر في قيمة الـ pH للمحلول المنظم .

### أمثلة محلولة

مثال (9) :

احسب قيمة "pH" لمحلول منظم مكون من حمض الخليك وخلات الصوديوم، تركيز كل منهما (0.1 M) ، علماً بأن  $(K_a = 1.75 \times 10^{-5})$  .

الحل :

$$\begin{aligned} pK_a &= -\log K_a \\ &= -\log 1.75 \times 10^{-5} \\ pK_a &= 3.76 \end{aligned}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]} \quad \text{ولكن :}$$

$$\begin{aligned} pH &= 3.76 + \log \frac{0.1}{0.1} \\ pH &= 3.76 \end{aligned}$$

مثال (10) :

إذا كان ثابت تأين حمض "HF" هو  $(3.53 \times 10^{-4})$  .

احسب pH لمحلول يتكون من خلط (0.125 M of HF) مع (0.25 M of NaF) فى محلول حجمه

(200 ml) .

الحل :

$$\begin{aligned} pK_a(HF) &= -\log K_a(HF) = -\log 3.53 \times 10^{-4} \\ pK_a &= 2.45 \end{aligned}$$

$$[HF] = \frac{0.125}{200} \times 1000 = 0.625 \text{ M}$$

$$[NaF] = \frac{0.25}{200} \times 1000 = 1.25 \text{ M}$$

$$pH = pK_a + \log \frac{[salt]}{[acid]}$$

$$pH = 2.45 + \log \frac{1.25}{0.625}$$

$$pH = 2.45 + 0.30 = 2.75$$

### الأدلة Indicators :

الأدلة هي عبارة عن أحماض أو قواعد عضوية ضعيفة ملونة أو غير ملونة، يتغير لونها حسب المدى

الهيدروجينى الموجودة فيه .

وتستخدم الأدلة فى عمليات المعايرة بين الأحماض والقواعد لتعيين نقطة التعادل (التكافؤ) . وكل

دليل مدى الرقم الهيدروجينى يتغير لون الدليل خلاله ، وإذ لك يجب اختيار الدليل المناسب لكل عملية معايرة.

ويوضح الجدول (2-2) أمثلة لبعض الأدلة المستخدمة فى عمليات المعايرة وألوانها فى الوسط

الحمضى والوسط القاعدى ، ومدى الرقم الهيدروجينى الذى يتغير عنده لون الدليل .

جدول (2-2) : بعض الأدلة المستخدمة في عمليات المعايرة .

نوع المعايرة المستخدم فيها الدليل	مدى الرقم الهيدروجينى لتغيير اللون	لونه فى الوسط القاعدى	لونه فى الوسط الحمضى	نوعه	رمزه	الدليل	
حمض قوى + قاعدة قوية حمض ضعيف + قاعدة قوية	10.5 - 8.3	أحمر وردي	عديم اللون	حمض ضعيف	ph. ph.	فينول فيثالين Phenol Phthalin	١
حمض قوى + قاعدة قوية حمض قوية + قاعدة ضعيفة	4.4 - 3.1	أصفر	أحمر	قاعدة ضعيفة	M.O.	ميثيل البرتقالى Methyl Orange	٢
حمض قوى + قاعدة قوية	6.3 - 4.2	أصفر	أحمر	قاعدة ضعيفة	M.R.	الميثيل الأحمر Methyl Red	٣
حمض قوى + قاعدة قوية	7 - 5	أزرق	أحمر	قاعدة ضعيفة	L.P.	عباد الشمس	٤

### ميكانيكية عمل الأدلة في الأوساط الحمضية والقاعدية

أ - دلائل الفينول فيثالين (ph. ph.) :

دليل الفينول فيثالين هو عبارة عن حمض عضوى ضعيف ، نرسم له بالرمز (HIn) ، وهو يتفكك طبقاً للمعادلة التالية :



(وردي) (عديم اللون)

والدليل نفسه عديم اللون ، وحيث إن تأينه ضعيف ، فإن تركيز الأيونات الملونة (In<sup>-</sup>) الناتجة من تأينه يكون قليلاً وغير كافٍ لتلوين المحلول .

وفى حالة وجود الدليل فى وسط حمضى ، حيث يكون تركيز أيون الهيدروجين كبيراً نسبياً ، فإن الاتزان فى المعادلة السابقة سوف يختل . وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه ، يسير التفاعل فى الاتجاه الخلفى ، وهو اتجاه تكوين (HIn) غير المتأين عديم اللون . (أى يكون الدليل عديم اللون فى الوسط الحمضى) .

أما فى حالة وجود الدليل فى وسط قاعدى ، حيث يكون تركيز أيون الهيدروكسيل (OH<sup>-</sup>) كبيراً نسبياً ، فإن أيونات (OH<sup>-</sup>) تتحد مع أيونات [H<sup>+</sup>] لتكوين الماء ، حيث يقل تركيز [H<sup>+</sup>] فى المحلول ، ويختل الاتزان فى المعادلة السابقة . وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه ، يسير التفاعل فى الاتجاه الأمامى ، وهو اتجاه تفكك (HIn) ؛ حيث يزداد تركيز أيونات (In<sup>-</sup>) الملونة فى المحلول بالدرجة ، التى تلون المحلول باللون الوردي ؛ (أى يكون الدليل وردياً فى الوسط القاعدى) .

وهكذا ، وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه ، فإن تركيز أيون الهيدروجين [H<sup>+</sup>] فى المحلول سيحدد

اتجاه هذا الانزوان . ففى الوسط الحامضى حيث يكون  $[H^+]$  كبيراً ، فإن الانزوان سوف يزاح ناحية اليسار . وفى الوسط القاعدى حيث يكون  $[H^+]$  قليلاً ، فإن الانزوان سوف يزاح ناحية اليمين .

ويتطبيق قانون فعل الكتلة على معادلة تأين الدليل، يمكن الحصول على ثابت تفكك الدليل ( $K_{ind}$ ) :

$$K_{ind} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \quad (60)$$

$$[H^+] = K_{ind} \frac{[HIn]}{[In^-]} \quad (61) \quad \text{أو}$$

ويتضح من هذه العلاقة أن النسبة بين تركيز المتكونين ( $HIn$ ) و ( $In^-$ ) تتعلق مباشرة بتركيز أيون الهيدروجين  $[H^+]$  .

#### ب - دليل الميثيل البرتقالى (M. O.) :

دليل الميثيل البرتقالى هو عبارة عن قاعدة عضوية ضعيفة ، نرمز لها بالرمز (MOH) ، وهى تتفكك طبقاً للمعادلة التالية :

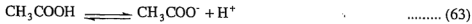


فى الوسط الحمضى ، حيث يكون تركيز أيون الهيدروجين كبيراً نسبياً ، فإن أيونات ( $OH^-$ ) تتحد مع أيونات ( $H^+$ ) لتكوين الماء ، وبالتالي يقل تركيز ( $OH^-$ ) فى المحلول ، ويختل الانزوان فى المعادلة السابقة . وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه يسير التفاعل فى الاتجاه الأمامى ، وهو اتجاه تفكك (MOH) ؛ حيث يزداد تركيز أيونات ( $M^+$ ) ذات اللون الأحمر فى المحلول (لون الدليل فى الوسطى الحمضى هو اللون الأحمر) .

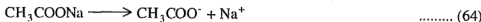
أما عند وجود الدليل فى الوسط القاعدى ، فإن تركيز ( $OH^-$ ) يزداد فى المحلول . ويختل الانزوان الممثل فى المعادلة السابقة ، ويسير التفاعل فى الاتجاه الخلفى ، وهو اتجاه تكوين (MOH) غير المتأين الأصفر اللون . (لون الدليل فى الوسط القاعدى هو اللون الأصفر) .

#### تأثير الأيون المشترك : (The Common Ion Effect)

بفرض أنه لدينا محلول إلكتروليت ضعيف ، وإيكن مثلاً : حمض الخليك ، والذى يتفكك طبقاً للمعادلة التالية :



فإذا أضفنا إلى هذا المحلول إلكتروليت قوياً ، يحتوى على أحد أيونات الحمض الضعيف (أيون مشترك بين الإلكتروليت القوى والحمض الضعيف) ، مثل : ملح خلات الصوديوم ،  $CH_3COONa$  ، والذى يتفكك كلية طبقاً للمعادلة :



فإن تركيز أيون الخلات ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) سوف يزداد في المحلول . وطبقاً لبدأ لوشاتيليه ، فإن الاتزان في معادلة تفكك الحمض سوف يختل . وطبقاً لبدأ لوشاتيليه ، فإن التفاعل يسير في الاتجاه الذي يقلل من تركيز أيون ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) ؛ أي إن التفاعل يسير في الاتجاه الخلفي ، حيث يتحد أيون الخلات مع أيون الهيدروجين ليكون الحمض غير المتأين . وينتج عن ذلك خفض تأين الحمض . ويطلق على خفض تأين إلكتروليات ضعيف في محلوله ، نتيجة إضافة أحد أيوناته تعبير «تأثير الأيون المشترك» .

ويلاحظ أنه من الممكن جعل محلول الحمض الضعيف في الماء متعادلاً أو قلويًا ، بإضافة ملح يشترك معه بأيون . وبالعكس ، يمكن جعل محلول القاعدة الضعيفة حمضياً بإضافة ملح يشترك بأيون . ويمكن دراسة تأثير الأيون المشترك على تفكك القواعد الضعيفة بالأسلوب السابق نفسه ، والمتبع في حالة الحمض الضعيف ، على النحو التالي : بفرض أنه لدينا محلول يحتوى على قاعدة ضعيفة مثل هيدروكسيد الأمونيوم ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) ، فإذا أضفنا إلى هذا المحلول أحد الأملاح الذي يشترك معها في أيون الأمونيوم ( $\text{NH}_4^+$ ) ، ولكن ملح كلوريد الأمونيوم ، فإنه يمكن التعبير عن الأيونات والاتزانات الموجودة داخل المحلول على النحو التالي :



ونتيجة زيادة تركيز أيون ( $\text{NH}_4^+$ ) في المحلول ، وطبقاً لبدأ لوشاتيليه فإن تفكك القاعدة سوف ينخفض نتيجة ذلك .

ويطبق قانون فعل الكتلة على تفكك القاعدة الضعيفة ، فإنه يمكن حساب ثابت تفكك القاعدة الضعيفة "  $K_b$  " :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad (67) \dots\dots\dots$$

وفي الحقيقة فإنه يمكن اعتبار المحلول السابق كمحلول منظم ، حيث يمكن تطبيق جميع المعالجات ، التي تمت عند دراستنا للمحاليل المنظمة .

### التحلل المائي للأملاح (التميؤ) Hydrolysis

يعرف التحلل المائي للملح بأنه : «تفاعل الماء مع الملح أو أحد شقيه» ، بحيث إن كل ملح من الأملاح يتكون من شق حمضى وآخر قاعدى ، لهذا فقد يكون المحلول الناتج حامضياً أو متعادلاً أو قاعدياً - بالنسبة لعباد الشمس- تبعاً لنوع الملح المذاب .

ويمكن تقسيم الأملاح إلى أربعة أنواع ، حسب طريقة تكوينها (الملح يتكون من تعادل حمض مع

قاعدة) :

- 1 - ملح ناتج من تعادل حمض قوى مع قاعدة قوية .
- 2 - ملح ناتج من تعادل حمض ضعيف مع قاعدة قوية .
- 3 - ملح ناتج من تعادل حمض قوى مع قاعدة ضعيفة .
- 4 - ملح ناتج من تعادل حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة .

أولاً : نميؤ ملح مشتق من تعادل حمض قوى مع قاعدة قوية :  
مثال ذلك :

ملح كلوريد الصوديوم ، NaCl ، والذي ينتج من تعادل حمض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم ، طبقاً للمعادلة التالية :



وملح كلوريد الصوديوم هو إلكتروليت قوى ، وهو تام التفكك فى الماء (بعد الماء إلكتروليت ضعيفاً) .  
ويمكن تمثيل تفكك كلوريد الصوديوم والماء على النحو التالى :



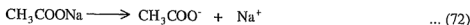
وبدراسة الأيونات الموجودة فى المحلول وإمكانية إتحادها ، نجد أن أيونات  $[\text{H}^+]$  وأيونات  $[\text{Cl}^-]$  لا تتحد مع بعضها لتكوين حمض (HCl) لأنه حمض قوى ويبقى فى المحلول متفككاً على هيئة أيوناته ، كذلك لا تتحد أيونات  $(\text{Na}^+)$  وأيونات  $(\text{OH}^-)$  لتكوين (NaOH) . وبالتالي تبقى تركيزات كل من  $[\text{H}^+]$  و  $(\text{OH}^-)$  ثابتة ، وهى فى الوقت نفسه متساوية ، وبالتالي يكتسب المحلول صفة التعادل .

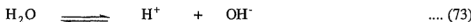
ثانياً : نميؤ ملح مشتق من تعادل حمض ضعيف مع قاعدة قوية :  
مثال ذلك :

ملح خلات الصوديوم ،  $\text{CH}_3\text{COONa}$  ، والذي ينتج من تعادل حمض الخليك مع هيدروكسيد الصوديوم ، طبقاً للمعادلة التالية :



وحيث إن خلات الصوديوم ملح قوى يتفكك كلية فى الماء ، فنجد أن :



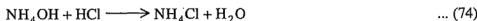


فنجذ أن أيونات (Na<sup>+</sup>) لا تتحد مع أيونات (OH<sup>-</sup>) ، وبالتالي يبقى تركيز (OH<sup>-</sup>) ثابتاً في المحلول، بينما تتحد بعض أيونات (H<sup>+</sup>) مع أيونات (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) لتكوين حمض الخليك غير المتفكك ، وبالتالي يقل تركيز (H<sup>+</sup>) عن تركيز (OH<sup>-</sup>) ؛ أي إن [H<sup>+</sup>] > [OH<sup>-</sup>] ، وبالتالي يكتسب المحلول الصفة القاعدية .

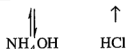
ثالثاً : تميؤ ملح مشتق من تعادل حمض قوى مع قاعدة ضعيفة :

مثال ذلك :

ملح كلوريد الأمونيوم ، NH<sub>4</sub>Cl ، والذي ينتج من تعادل حمض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الأمونيوم ، طبقاً للمعادلة التالية :



ويتفكك ملح كلوريد الأمونيوم والماء ، طبقاً للمعادلات التالية :

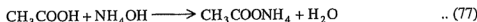


وكما هو معروف ، فإن أيونات (H<sup>+</sup>) لا تتحد مع أيونات (Cl<sup>-</sup>) ، وبالتالي يبقى تركيز أيونات (H<sup>+</sup>) ثابتاً في المحلول ، بينما تتحد بعض أيونات (OH<sup>-</sup>) مع أيونات (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) لتكوين هيدروكسيد الأمونيوم غير المتفككة ، وبالتالي يقل تركيز أيونات (OH<sup>-</sup>) عن تركيز (H<sup>+</sup>) ؛ أي إن [H<sup>+</sup>] > [OH<sup>-</sup>] ، وبالتالي يكتسب المحلول الصفة الحمضية .

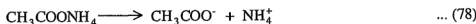
رابعاً : تميؤ ملح مشتق من تعادل حمض ضعيف مع قاعدة ضعيفة :

مثال ذلك :

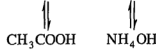
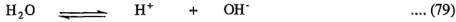
ملح خلات الأمونيوم ، CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> ، والذي ينتج من تعادل حمض الخليك مع هيدروكسيد الأمونيوم ، طبقاً للمعادلة التالية :



ويتفكك ملح خلات الأمونيوم والماء ، طبقاً للمعادلات التالية :







وفى هذه الحالة تتحد بعض أيونات  $(\text{OH}^-)$  مع أيونات  $(\text{NH}_4^+)$  لتكوين هيدروكسيد الأمونيوم الضعيف ، وكذلك تتحد بعض أيونات  $(\text{H}^+)$  مع أيونات  $(\text{CH}_3\text{COO}^-)$  لتكوين حمض الخليك الضعيف . وفى الحقيقة فإن نوع وصفة المحلول الناتج يتوقف على درجة تفكك كل من الحمض والقاعدة الضعيفة . ونجد أنه هنا - وفى هذه الحالة - تظهر الثلاثة أنواع السابق شرحها ، وهى على النحو التالى :

#### الحالة الأولى :

إذا كانت درجة تفكك الحمض الضعيف أكبر من درجة تفكك القاعدة الضعيفة، وبالتالي يكون  $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$  ، وفى هذه الحالة يكتسب المحلول الصفة الحمضية .

#### الحالة الثانية :

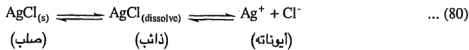
إذا كانت درجة تفكك الحمض الضعيف أقل من درجة تفكك القاعدة الضعيفة، وبالتالي يكون  $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$  ، وفى هذه الحالة يكتسب المحلول الصفة القاعدية.

#### الحالة الثالثة :

إذا كانت درجة تفكك الحمض الضعيف تعادل درجة تفكك القاعدة الضعيفة، وبالتالي يكون  $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  ، وفى هذه الحالة يكتسب المحلول صفة التعادل .

#### الانتران الأيونى غير المتجانس

حاصل الإذابة (لملح شحيح الذوبان) Solubility product . عند إذابة ملح شحيح الذوبان فى الماء ، فإنه يحدث انتران بين الملح غير الذائب وأيونات الجزء الذائب من الملح ، وهذا الجزء الذائب يتفكك تفككا كلياً إلى أيوناته. ويقال فى هذه الحالة أنه لدينا الاتى انتران غير متجانس بين الأيونات فى المحلول والملح غير الذائب (الصلب) فعند إضافة ملح كلوريد الفضة  $(\text{AgCl})$  - القليل الذوبان - إلى الماء ، فإن جزءاً منه يذوب ، وتنشأ حالة انتران بين الملح غير الذائب والجزء المذاب من الملح ، والذى يتفكك - فى التو - كلية إلى أيوناته . وهكذا تنشأ حالة الانتران بين الأيونات الناتجة من تفكك الجزء الذائب من الملح ، وهى أيونات  $(\text{Ag}^+)$  و  $(\text{Cl}^-)$  مع الملح غير الذائب طبقاً للمعادلة التالية :



وعلى هذا ، فإن  $AgCl_{(dissolve)}$  ، لا وجود له حقيقة ، لأنه بمجرد حدوث الزوبان يحدث التفكك ، ويمكن تمثيل المعادلة السابقة كما يلي :



ويمكن التعبير عن ثابت الاتزان في هذه الحالة كما يلي :

$$K_c = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]} \quad \dots (82)$$

$$K_c \cdot [AgCl] = [Ag^+][Cl^-] \quad \dots (83)$$

وحيث إن  $[AgCl]$  يمكن اعتباره ثابتاً (لأن درجة تفككه ضعيفة جداً) فإن المقدار  $[K_c \cdot [AgCl]]$  ، قيمة ثابتة تعرف بحاصل الإذابة ويرمز له بالرمز  $K_{sp}$  :

$$K_c \cdot [AgCl] = K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] \quad \dots (84)$$

ويعرف حاصل الإذابة  $(K_{sp})$  ملح شحيح الزوبان بأنه مقدار ثابت عند درجة الحرارة الثابتة ، وهو عبارة عن حاصل ضرب تركيزات الأيونات (مرفوعاً لأس عددها) الناتجة من الملح والموجودة في حالة اتزان مع الملح غير الذائب (الصلب) في محلوله المشبع .

ويوضح الجدول (3-2) قيم حاصل الإذابة  $(K_{sp})$  لبعض الأملاح شحيحة الزوبان عند  $25^\circ C$  .

جدول (3-2) : حاصل الإذابة  $(K_{sp})$  لبعض الأملاح عند  $25^\circ C$  .

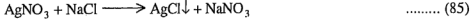
Salt	$K_{sp}$	Salt	$K_{sp}$
Ba SO <sub>4</sub>	$1.1 \times 10^{-10}$	pb Cl <sub>2</sub>	$1.6 \times 10^{-5}$
Ca SO <sub>4</sub>	$2.4 \times 10^{-5}$	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1.1 \times 10^{-18}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1.2 \times 10^{-5}$	Ag Cl	$1.7 \times 10^{-10}$
Ba F <sub>2</sub>	$2.4 \times 10^{-5}$	pb Br <sub>2</sub>	$4.6 \times 10^{-6}$
Ca F <sub>2</sub>	$3.9 \times 10^{-11}$	Ag Br	$5.0 \times 10^{-13}$
pb F <sub>2</sub>	$4.0 \times 10^{-8}$	Ba CO <sub>3</sub>	$1.6 \times 10^{-9}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8.2 \times 10^{-12}$	pb CO <sub>3</sub>	$1.5 \times 10^{-15}$

أهمية حاصل الإذابة في عمليات الترسيب

أولاً : يمكن استخدام قيم حاصل الإذابة لمعرفة إمكانية تكوين راسب ، عند خلط محلول ملح مع محلول ملح آخر .

وحتى نوضح المقصود من هذا ، نأخذ المثال التالي :

عند إضافة محلول نترات الفضة إلى محلول كلوريد الصوديوم ، فإنه سوف يتكون راسب من كلوريد الفضة ( $\text{AgCl}$ ) طبقاً للمعادلة :



ولكى يتكون هذا الراسب ، فإنه لابد وأن يكون حاصل ضرب تركيز أيون الفضة ،  $[\text{Ag}^+]$  ، فى تركيز أيون الكلوريد ،  $[\text{Cl}^-]$  أكبر من حاصل الإذابة للمحلول الفضة ، أى أنه إذا كان الحاصل الأيونى  $([\text{Ag}^+][\text{Cl}^-])$  أكبر من حاصل الإذابة ،  $K_{sp}$  ، لكلوريد الفضة ، فإنه يحدث ترسيب لكلوريد الفضة.

أما إذا كان الحاصل الأيونى :  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp}$  ، لكلوريد الفضة ، فإنه لا يحدث ترسيب ، وإنما يكون لدينا محلول مشبع بملح كلوريد الفضة ، وهو فى الوقت نفسه لا يقبل إذابة مزيد من هذا الملح (تتشأ حالة اتزان).

أما إذا كان الحاصل الأيونى :  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > K_{sp}$  ، لكلوريد الفضة ، فإنه لا يحدث ترسيب ، وإنما يكون لدينا محلول غير مشبع من كلوريد الفضة ، وهوبالتالى يقبل إذابة مزيد من الملح ، (أى يحدث نويان).

وهكذا ، يمكن القول بأن الراسب يمكن تكوينه فقط فى حالة المحاليل فوق المشبعة ، وعلى هذا الأساس ، فمعرفة مقدار الحاصل الأيونى لمحلول ما يخبرنا ما إذا كان من الممكن تكون راسب من عدمه . ويمكن تلخيص ما سبق فيما يلى :

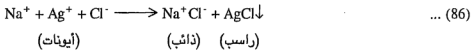
(1) إذا كان الحاصل الأيونى  $K_{sp} >$  ، فإنه يكون لدينا محلول غير مشبع ، ولا يحدث ترسيب (يحدث نويان) .

(2) إذا كان الحاصل الأيونى  $K_{sp} <$  ، فإنه يكون لدينا محلول فوق مشبع ، ويحدث ترسيب .

(3) إذا كان الحاصل الأيونى  $K_{sp} =$  ، فإنه لا يحدث ترسيب (محلول متزن).

ثانياً : يمكن الاستفادة أيضاً من قيم حاصل الإذابة للأملاح المختلفة فى إمكانية فصل الأيونات عن بعضها ، عند وجودها فى خليط .

وكمثال على ذلك ، فإنه عند إضافة محلول يحتوى على أيونات الكلوريد  $(\text{Cl}^-)$  إلى محلول آخر يحتوى خليطاً من أيونات الصوديوم والفضة  $(\text{Ag}^+ , \text{Na}^+)$  فإنه يتكون راسب من كلوريد الفضة . وعلى ذلك يمكن فصل أيونات  $(\text{Ag}^+)$  : حيث إن  $(\text{AgCl})$  يكون على هيئة راسب ، بينما  $(\text{NaCl})$  يكون ذائباً فى المحلول . وبالتالي يمكن إجراء عملية فصل أيونات  $(\text{Cl}^-)$  على هيئة  $(\text{AgCl})$  صلب بواسطة الترشيع .



وفى بعض الأحيان ، يمكن فصل الكاتيونات عن بعضها ، حتى ولو كانت كلها ذات قابلية للترسيب ، ولكنهم يختلفون فى قيمة حاصل الإذابة للراسب المتكون . فعلى سبيل المثال ، فإن ملحى  $\text{CaSO}_4$  و  $\text{BaSO}_4$  ، كلاهما له قابلية بسيطة للذوبان ؛ حيث إن:

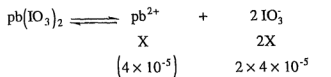
$$K_{sp}(\text{CaSO}_4) = 2.4 \times 10^{-5} \quad \text{و} \quad K_{sp}(\text{BaSO}_4) = 1.1 \times 10^{-10}$$

وعلى ذلك ، فإنه إذا كان لدينا محلول يحتوى على تركيزين متساويين لكل من أيونات  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Ba}^{2+}$  ، فإنه عند إضافة محلول يحتوى على أيونات الكبريتات ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) تدريجياً ، فإن كبريتات الباريوم سوف يترسب أولاً . وعلى ذلك ، فإنه يمكن فصل أيونى  $\text{Ca}^{2+}$  و  $\text{Ba}^{2+}$  ، وذلك بالتحكم فى تركيز أيون الكبريتات؛ حيث تترسب كبريتات الباريوم ، وتظل كبريتات الكالسيوم ذائبة فى المحلول . ويمكن الفصل بالترشيح كما سبق أن وضعنا .

### أمثلة محلولة

مثال (11):

إذا كانت إذابة أيودات الرصاص ،  $\text{pb}(\text{IO}_3)_2$  ، هى  $4 \times 10^{-5} \text{ mole/l}$  عند  $25^\circ\text{C}$  ، فما حاصل الإذابة لهذا الملح ؟  
الحل :



$$[\text{pb}^{2+}] = 4 \times 10^{-5} \text{M} , [\text{IO}_3^-] = 2 \times 4 \times 10^{-5} = 8 \times 10^{-5}$$

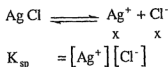
$$K_{sp} = [\text{pb}^{2+}][\text{IO}_3^-]^2 = (4 \times 10^{-5}) \times (8 \times 10^{-5})^2$$

$$K_{sp} = 2.56 \times 10^{-13}$$

مثال (12):

احسب إذابة ملح كلوريد الفضة بالمول / لتر عند درجة  $25^\circ\text{C}$  ، إذا علمت أن  $K_{sp}$  لكلوريد الفضة يساوى  $1.7 \times 10^{-10}$  .

الحل :



$$1.7 \times 10^{-10} = X \cdot X$$

$$X^2 = 1.7 \times 10^{-10}$$

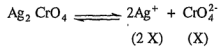
$$X = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

وبذلك فإن إذابة ملح كلوريد الفضة  $[Ag^+]$  أو  $[Cl^-]$  ؛ إلى إنها تساوى  $1.3 \times 10^{-5}$  .

مثال (13):

احسب تركيز كل من أيون  $(Ag^+)$  و  $(CrO_4^{2-})$  في محلول مشبع من كورما الفضة  $Ag_2CrO_4$  عند درجة  $25^\circ C$  ، علماً بأن  $K_{sp}$  للمحلول تساوى  $1.92 \times 10^{-12}$  .

الحل :



$$[Ag^+] = 2X \quad \text{و} \quad [CrO_4^{2-}] = X$$

$$K_{sp} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

$$1.92 \times 10^{-12} = (2X)^2 (X)$$

$$4X^3 = 1.92 \times 10^{-12}$$

$$X^3 = 0.48 \times 10^{-12}$$

$$X = 7.8 \times 10^{-3}$$

$$\therefore [Ag^+] = 2X = 2 \times 7.8 \times 10^{-3} = 15.6 \times 10^{-3} M$$

$$[Ag^+] = 1.56 \times 10^{-4} M$$

$$[CrO_4^{2-}] = X = 7.8 \times 10^{-3} M$$

مثال (14) :

وضح هل تترسب كبريتات الرصاص  $(PbSO_4)$  عند إضافة 100 ml من محلول 0.003 M تنترات رصاص  $(PbNO_3)$  إلى 400 ml من محلول 0.04 M كبريتات صوديوم  $(Na_2SO_4)$  ، علماً بأن  $K_{sp}$  لكبريتات الرصاص هو  $2 \times 10^{-8}$  .

الحل :

$$[Pb^{2+}] \text{ in } 100 \text{ ml} = \frac{0.003}{1000} \times 100 = 3 \times 10^{-4} M$$

$$[SO_4^{2-}] \text{ in } 400 \text{ ml} = \frac{0.004}{1000} \times 400 = 1.6 \times 10^{-2} M$$

$$\text{But , } [Pb^{2+}] \text{ in mixture} = \frac{3 \times 10^{-4}}{0.5} = 6 \times 10^{-4} M$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] \text{ in mixture} = \frac{1.6 \times 10^{-2}}{0.5} = 3.2 \times 10^{-2}$$

ولكن الحاصل الأيوني لكبريتات الرصاص في المحلول ، هو :

$$\begin{aligned} K_{sp} (\text{pb SO}_4) &= [\text{pb}^{2+}] [\text{SO}_4^{2-}] \\ &= 6 \times 10^{-4} \times 3.2 \times 10^{-2} \\ K_{sp} (\text{pb SO}_4) &= 1.92 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

وهكذا ، فإن الحاصل الأيوني للملح يساوى  $1.92 \times 10^{-5}$  ، وهو أكبر من حاصل الإذابة للملح نفسه (حاصل الإذابة  $= 2 \times 10^{-8}$ )

(الحاصل الأيوني < حاصل الإذابة ← محلول فوق مشبع ، ويحدث ترسيب) وعلى ذلك فإن كبريتات الرصاص سوف تترسب في المحلول .

### أسئلة ومسائل عامة

- 1 - ما المقصود بتأثير الأيون المشترك .  
أعط أمثلة مع المعادلات .
- 2 - ما المحلول المنظم ؟  
أعط مثلاً موضحاً لكيفية عمل المحلول المنظم .
- 3 - استنتج العلاقة بين الأس الهيدروجيني (pH) والأس الهيدروكسيلي (pOH) .
- 4 - وضح ميكانيكية عمل دليل الفينول فيثالين في الوسطين الحمضي والقاعدي .
- 5 - عرف :  
الحاصل الأيوني للماء - قانون أوستفالد للتخفيف .
- 6 - عرف الأس الهيدروجيني والأس الهيدروكسيلي .
- 7 - اكتب نبذة مختصرة عن :  
الأدلة - حاصل الإذابة لمخ شحيح الذوبان .
- 8 - إذا كانت إذابة كبريتات الرصاص ( $PbSO_4$ ) هي  $(9.2 \times 10^{-2} \text{ gm/L})$  .  
احسب ثابت حاصل الإذابة لهذا المركب .
- 9 - ثابت حاصل الإذابة لكربونات الباريوم هي  $(8.1 \times 10^{-9})$  .  
فما إذابة هذا المركب ؟
- 10 - احسب نويانية ( $AgCl$ ) في محلول ( $HCl$ ) تركيزه  $(0.01M)$  .





## الفصل الثالث

### الديناميكا الحرارية

---

- ◆ علم الديناميكا الحرارية
- ◆ تلقائية التفاعل
- ◆ النظام وأنواعه
- ◆ الخواص الماكروسكوبية والميكروسكوبية
- ◆ عمليات الديناميكا الحرارية
- ◆ العمليات العكسية وغير العكسية
- ◆ الطاقة وأشكالها
- ◆ الطاقة والحرارة
- ◆ علاقة الطاقة والكتلة لأينشتاين
- ◆ الحالة الداخلية والطاقة الداخلية للجسم
- ◆ تجارب جيمس چول
- ◆ شغل الضغط - الحجم (الشغل المبذول عند التمدد):
- أ - عند ضغط خارجي ثابت.
- ب - عند ضغط خارجي متغير.
- ◆ العمليات الانعكاسية - تبخر السائل .
- ◆ الشغل الأقصى للتمدد ثابت درجة الحرارة.
- ◆ التمدد الأدياباتيكي لغاز.

◆ القانون الصفري للديناميكا الحرارية.

◆ الطاقة الداخلية.

◆ دالة الحالة

◆ اعتماد  $q$  ،  $w$  على المسار

◆ حرارة التفاعل عند حجم ثابت ( $q_v$ )، وعند ضغط

ثابت ( $q_p$ ).

◆ المحتوى الحراري (الإنتالبي).

◆ العلاقة بين  $q_p$  &  $q_v$  .

### علم الديناميكا الحرارية Thermodynamics

يتكون مصطلح "Thermodynamics" من مقطعين ، هما : كلمة "Thermo" أى الحرارة ، وكلمة "dynamics" أى المتحرك ، وبالتالي فإن هذا المصطلح يعنى الحرارة المتحركة ، والتي تتحول من شكل إلى آخر . ومن ذلك نفهم أن علم الديناميكا الحرارية "Thermodynamics" ، يتناول تحويل الحرارة أو الطاقة (لأن الحرارة صورة من صور الطاقة) بشكلها العام إلى أنواع الطاقة الأخرى ، من خلال الأنظمة المدروسة أثناء التغيرات أو التحولات الكيميائية والطبيعية .

وطبيعة هذا العلم أنه بنى على أساس التجربة الإنسانية الكبرى أن الطاقة موجودة ، ولا يمكن خلقها أو فناؤها . ومن هذه الحقيقة أمكن استنباط علاقات رياضية مختلفة بين خواص المادة ، التي تتطوى على امتصاص للحرارة . وهذه العلاقات والمعادلات الرياضية على الرغم من جفائها وجمودها ، إلا أنها ذات قيمة كبيرة وتعد الأساس في فهم الكثير من الأمور المتعلقة بالتغيرات الكيميائية والطبيعية . وتعتمد دراسة الديناميكا الحرارية أساساً على ثلاثة تعميمات ، تعرف بالقوانين الثلاثة للديناميكا الحرارية ، وهى : القانون الأول ، والقانون الثانى ، والقانون الثالث للديناميكا الحرارية . وهذه القوانين الثلاثة لا تعتمد على أى نموذج أو أى نظرية خاصة بالتركيب الذرى أو الجزيئى أو طبيعة المادة ، وإذ أن أى تطور يحدث فى الأفكار والنظريات الحالية الخاصة بطبيعة الجزيئات أن يؤثر بأى طريقة على صحة أى نتيجة ديناميكية حرارية .

### تلقائية التفاعل spontaneity of reaction

يعد علم الديناميكا الحرارية أحد فروع علم الكيمياء المهمة ، والذي يمكن بواسطته دراسة (نظرياً) إمكانية حدوث تفاعل كيميائى من عدمه ؛ أى إنه نون إجراء التجربة العملية ، يمكن أن نقرر ما إذا كانت مادتان كيميائيتان ستتفاعلا تلقائياً أم لا؛ مما يوفر كثيراً من الوقت والجهد والكلفة . فباستخدام المبدأين العلميين المعروفين بالقانون الأول والقانون الثانى للديناميكا الحرارية ، يستطيع الكيميائيون إقرار ما إذا كان تفاعل كيميائى سيحدث (يمكن حدوثه بطريقة تلقائية فى الظروف العادية) ، وإقرار المدى الذى يبلغه هذا التفاعل . فعلى سبيل المثال ، تحضير النوشادر (الأسونيا) فى الصناعة بتفاعل غازى الهيدروجين ( $H_2$ ) والنيتروجين ( $N_2$ ) طبقاً للمعادلة :



وباستخدام جداول الكميات الكيميائية الكيموحرارية ، نستطيع أن نستنتج أنه عند خلط غاز الهيدروجين مع غاز النيتروجين بنسبة ٣ : ١ عند درجة (450°C) وتحت ضغط قدره (10جوى) ، فإن الضغط الجزئى للامونيا يصل إلى 0.204 جوى، وأن كمية الحرارة الناتجة عن هذا التفاعل تساوى (13.37 كيلو سعر) .

ولكن علم الديناميكا الحرارية بمفرده لا يبين - مع الأسف - الوقت المطلوب لحدوث التفاعل الكيميائي. فمثلاً ، ينتبأ علم الديناميكا الحرارية بأن أكسدة الماس (بلورات نقية من الكربون) تحت ظروف عادية ، من الممكن أن تحدث ؛ أى إن التفاعل تلقائى . وبمعنى آخر يتنبأ علم الديناميكا الحرارية بأن التفاعل التالى يحدث عند درجة حرارة الغرفة :



ولكننا نعلم جيداً بأن هذا التفاعل لا يحدث بسرعة من الممكن ملاحظتها تحت الظروف العادية ؛ أى إن هذا التفاعل يستغرق وقتاً طويلاً جداً لكى يحدث .

وهكذا ، يمكن القول بأن الفائدة المرجوة من دراسة قوانين الديناميكا الحرارية الكيميائية ، هى أنها تمكننا من القول بإمكانية حدوث تفاعل كيميائى معين أو عدم حدوثه .

والتفاعل الذى يحدث من ذات نفسه فى الظروف العادية يعرف بالتفاعل التلقائى.

ويمكن الاستفادة من الديناميكا الحرارية فى تحديد نوعية التفاعل التلقائى ، وكذا موضع الاتزان فى التفاعل الكيميائى .

وفى الحقيقة ، فإن علم الديناميكا الحرارية لا يعطينا أية معلومات عن ميكانيكية التفاعلات التلقائية ، وتجيب عن مثل هذه التساؤلات دراسة حركية التفاعلات (الحركية الكيميائية) ، فهناك بعض التغيرات التلقائية التى تحدث ببطء شديد ؛ فنجد أن الصورة التآصلية الثابتة لعنصر الكربون عند الظروف العادية هى الجرافيت وليس الماس . والتحول من الماس إلى الجرافيت هى عملية تلقائية من الوجهة الديناميكية الحرارية، وهذا التحول من البطء بحيث لا يمكن أن يلاحظ عند درجات الحرارة والضغط العادية .

### النظام وأنواعه System and its types

عند إجراء أى دراسة على عملية معينة أو تفاعل بذاته ، فإنه يجب أولاً تحديد كل من النظام ووسطه المحيط . ويمكن أن يكون النظام جسماً أو كمية من مادة أو منطقة فى الفراغ ، ... إلخ ، يطلب دراستها من الناحية الديناميكية الحرارية ، بحيث تتخيل فصلها عن كل ما عداها ؛ مما يعبر عنه بالوسط المحيط .

وفى الديناميكا الحرارية ، تعتبر جميع الأنظمة محدودة ، وتعالج ديناميكياً حرارياً من وجهة النظر الماكروسكوبية (Macroscopic) ، أكثر منها من الناحية الميكروسكوبية (Microscopic) ، أى إن التركيب التفصيلى للمادة لا يؤخذ فى الاعتبار . ولكن ما يهمنا فى هذا الصدد هو الخصائص الكلية للنظام كدرجة حرارته وضغطه ، التى تؤخذ كإحداثيات ديناميكية حرارية للنظام .

ويمكن تعريف النظام (System) بأنه : «جزء من العموم الطبيعى ، وله أسطح وحدود تميزه وتفصله عما حوله ويكون تحت الدراسة» . كما يعرف الوسط المحيط (Surroundings) بأنه : «جميع الأجزاء الأخرى التى تحيط بالنظام» ، أى إنه العموم الطبيعى باستثناء النظام . وقد توجد علاقة بين النظام والوسط المحيط به ، حيث يؤثر كل منهما فى الآخر . وبما أن أى نظام لا يخلو من كونه مادة وطاقة ، فإنه يمكن أن

يحدث تأثير متبادل بين النظام ووسطه المحيط، من خلال المادة أو الطاقة أو كليهما .

وبناءً على ما سبق ، يمكن تقسيم النظام إلى ثلاثة أنواع ، وهى :

1 - نظام مفتوح .

2 - نظام مغلق .

3 - نظام معزول .

#### أولاً : النظام المفتوح Open System

هو ذلك النظام الذى يبادل كلاً من مادته وطاقته مع الوسط ، ويمثل لذلك النظام بإناء معدنى يحتوى على ماء يغلى ، فإنه يلاحظ أن مادة النظام ، وهى الماء ، تتصاعد على هيئة بخار ينتقل إلى الوسط المحيط من حوله ، كما أن حرارة الماء (طاقة) تتسرب إلى الوسط المحيط . ويقال إن هذا النظام قدبادل كلاً من مادته وطاقته مع الوسط المحيط .  
ومن أمثلة هذا النظام أيضاً ، جميع التفاعلات الكيميائية التى تتم فى المعمل ، وتجرى فى أنية مفتوحة .

#### ثانياً : النظام المغلق Closed System

هو ذلك النظام الذى يبادل طاقته فقط دون مادته مع الوسط المحيط . ويمثل لذلك النظام بماء يغلى موضوع فى إناء معدنى مغلق بإحكام ؛ ففي هذه الحالة يلاحظ أن حرارة الماء تتسرب إلى الوسط المحيط ، بينما الماء (وهو مادة النظام) لا ينتقل إلى الوسط المحيط . ويقال إن هذا النظام قدبادل طاقته فقط، دون مادته مع الوسط المحيط .  
ومن أمثلة هذا النظام أيضاً ، جميع التفاعلات الكيميائية التى تتم فى المعمل ، وتجرى فى أنية مغلقة ذات جدار موصل للحرارة .

#### ثالثاً : النظام المعزول Isolated System

هو ذلك النظام الذى لا يبادل أيّاً من مادته أو طاقته مع الوسط المحيط . ويمثل لذلك النظام بـ «الترمس» ، حيث إنه يحفظ حرارة النظام ومادته ، من التسرب إلى الوسط المحيط .  
ومن الجدير بالذكر ، الإشارة إلى أن تبادل الطاقة بين النظام والوسط المحيط يمكن أن يحدث على صورتين ، وهما : الحرارة والشغل .

ومن المفيد أن نشير إلى أن النظام المميز بمجموعة من الخواص القابلة للتحديد ، لابد وأن يوجد فى حالة ديناميكية حرارية معينة ، بغض النظر عما إذا كان النظام متوازناً أم لا . كذلك فإن قوانين الديناميكا الحرارية ذات طبيعة عامة ، وتطبق فى جميع الحالات ، وليست محدودة على حالات التوازن بالذات .

### الخواص الماكروسكوبية والميكروسكوبية =

#### Macroscopic and Microscopic Properties

تعتمد الخواص الماكروسكوبية للنظام على التركيب الخارجى لمحتويات النظام ، بينما تعتمد الخواص الميكروسكوبية على التركيب الداخلى للذرات والجزيئات المكونة للنظام

#### الخواص الماكروسكوبية :

ويمكن تقسيم الخواص الماكروسكوبية (Macroscopic) إلى قسمين ، وهما :

#### أ - خواص داخلية Intensive Properties

وهى تلك الخواص التى لا تعتمد على كمية المادة الموجودة فى النظام .  
ومن أمثلة تلك الخواص : الضغط ، ودرجة الحرارة ، والكثافة .

#### ب - خواص خارجية Extensive Properties

وهى تلك الخواص التى تعتمد على كمية المادة الموجودة فى النظام .  
ومن أمثلة تلك الخواص الحجم (V) ، وعدد المولات (No. of Moles) ، والكتلة (M) ، والإنتالپى (H) ، والطاقة الحرة (E) ، والانتروپى (S) ويوضح الجدول (1-3) ، بعض هذه الخواص  
جدول (1-3) : أمثلة لبعض الخواص الداخلية والخارجية للنظام .

خواص خارجية Extensive Properties	خواص داخلية Intensive Properties
Volume	Pressure
mass	Temperature
number of moles	Density
Free energy	Viscosity
entropy	Surface Tension
enthalpy	Specific heat
Heat capacity	Boiling Point Freezing Point

## عمليات الديناميكا الحرارية Thermodynamic Processes

عندما يتحول نظام ديناميكي حراري من حالة إلى حالة أخرى ، فإنه يطلق على ذلك التحول اسم عملية (Process) .

وفي الحقيقة ، فإن العمليات التي تتم بصاحبها تغير في بعض خواص الأنظمة الخاضعة للتغير ، مثل: الحجم والضغط ودرجة الحرارة .

وبناءً على هذه التغيرات ، يمكن تقسيم عمليات الديناميكا الحرارية إلى :

### 1 - عملية أيزوثيرمالية Isothermal Process

هي تلك العملية التي تتم بينما تكون درجة الحرارة للنظام ثابتة دون تغير .  
ويمكن تحقيق ذلك عن طريق وضع النظام في حمام مائي ذي درجة حرارة ثابتة .  
وهكذا ، فإن  $dT = 0$  ، في حالة العملية الأيزوثيرمالية .

### 2 - عملية أدياباتيكية Adiabatic Process

هي تلك العملية التي تتم دون انتقال للحرارة من أو إلى النظام، ويمكن الوصول إلى ذلك بوضع النظام في إناء معزول (an insulated container) .  
وهكذا ، فإن  $dq = 0$  ، في حالة العملية الأدياباتيكية .

### 3 - عملية أيزوباريكية Isobaric Process

هي تلك العملية التي تتم عند ثبوت الضغط .  
ومن أمثلتها جميع العمليات التي تتم في أنية مفتوحة ، والتي تكون معرضة للضغط الجوي (الثابت)  
وهكذا ، فإن  $dp = 0$  ، في حالة العملية الأيزوباريكية

### 4 - عملية أيزوكورية Isochoric Process

هي تلك العملية التي تتم عند ثبوت الحجم .  
ومن أمثلتها العمليات التي تتم دون حدوث شغل أو تمدد .  
وهكذا ، فإن  $dv = 0$  ، في حالة العملية الأيزوكورية .

### 5 - عملية مغلقة (دائرية) Cyclic Process

هي العملية التي يمر فيها النظام بعدد من التغيرات (العمليات) ، ثم يعود أخيراً إلى حالته الابتدائية مرة أخرى .

وبالنسبة للعملية المغلقة (Cyclic Process) ، فإن :

$$dE = 0 , \quad dH = 0$$

حيث "dH" هي التغير في الانتالبي ، في حين أن dE هي التغير في الطاقة الداخلية .

## العمليات العكسية وغير العكسية

### Reversible and irreversible Processes

تعرف العملية العكسية (Reversible Process) بأنها تلك العملية التي تتم ببطء متناهٍ في الصغر ، والتي يمكن عكس اتجاهها عند أى لحظة (نقطة) ، بتغيير متناهٍ في الصغر في حالة النظام ، أو هي العملية التي يمكن عكسها عند الطلب بإحداث تغيرات متناهية في الصغر في درجة الحرارة أو الضغط أو أية متغيرات أخرى.

وتعرف العملية غير العكسية (Irreversible Process) بأنها تلك العملية ، التي تمر من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية في خطوة وحيدة ، ولا يمكن أن تسير في الاتجاه العكسي ، أو هي العملية التي لا يمكن عكسها عند الطلب بإحداث تغيرات متناهية في الصغر في أى من متغيرات الحالة للنظام .

### الطاقة وأشكالها Energy and its Forms

كذلك ، يختص علم الديناميكا الحرارية بدراسة التغيرات في الطاقة المصاحبة للتغيرات الكيميائية والفيزيائية .

ومتثل قوانين الديناميكا الحرارية الضوابط العامة التي تنظم هذا التحولات. وهذه القوانين لا يمكن اشتقاقها من أى شيء أبسط منها ؛ إذ إنها نفسها عبارة عن قوانين بدائية . كذلك ، فإن التعبير عن هذه القوانين يحتاج إلى استخدام كلمات هي أيضاً بدائية ، من حيث إنه لا توجد تعريفات محددة أو مرادفات لهذه الكلمات .

وتعد كلمة «الطاقة» إحدى هذه الكلمات ، والطاقة ما هي إلا تعبير رياضى تجريدى، لا وجود لها في غياب علاقتها الوظيفية مع المتغيرات أو المحاور الأخرى ذات المفهوم الطبيعي ، والتي يمكن قياسها . وعلى سبيل المثال ، فإن طاقة حركة كتلة معينة من مادة ما هي إلا دالة لسرعتها ، وليس لها حقيقة أخرى .

والطاقة أشكال متعددة (انظر جدول رقم 2-3) ، منها : الطاقة الميكانيكية، والطاقة الكيميائية ، والطاقة الشمسية ، والطاقة الحرارية ، والطاقة الكهربائية، والطاقة الحركية ، وطاقة جسيمات مشحونة متحركة (الإلكترونات) .

وفي نظام سم . جم . ث (cm . gm . sec) ، يعبر عن وحدة الطاقة بالإرج (erg) ، ويعرف «الإرج» بأنه الشغل الناتج عندما تؤثر قوة مقدارها «داين» (dyne) واحد ، خلال مسافة قدرها اسم . ووحدة القوة هي «الداين» (dyne) . ويعرف «الداين» بأنه القوة التي تكسب كتلة مقدارها أجم عجلة قدرها اسم . ث<sup>2</sup> . وحيث إن «الإرج» يمثل كمية صغيرة جداً من الطاقة ، فمن الملائم استعمال وحدة أكبر ، وهي الجول "Joule" ، حيث إن : 1 جول = 10<sup>7</sup> إرج .



ويمكن تحويل الطاقة الكهربائية والطاقة الميكانيكية وأنواع الطاقة الأخرى تحويلاً كاملاً إلى حرارة .  
وتنتج كمية معينة من الطاقة دائماً الكمية نفسها من الحرارة. ووحدة الحرارة الشائعة الاستعمال في الكيمياء  
الفيزيائية هي «السعر» (Calorie) ، ويعرف السعر (كالوري) بأنه : عبارة عن كمية الحرارة اللازمة لرفع  
درجة حرارة جرام واحد من الماء من  $14.5^{\circ}\text{C}$  إلى  $15.5^{\circ}\text{C}$  ؛ ولذلك يسمى سعر  $15.5^{\circ}\text{C}$  .  
جدول (3 - 2) بعض أشكال الطاقة ووحدها وعوامل الشدة والسعة .

نوع الطاقة	الوحدة	عامل الشدة	عامل السعة
1 طاقة ميكانيكية	إرج	قوة (داين)	تغيير في المسافة «سم»
2 طاقة حرارية	سعر	فرق في درجة الحرارة	سعة حرارية (سعر / درجة)
3 طاقة كهربائية	جول	فرق في الجهد (فولت)	كولومب (أمبير × ثانية)
4 طاقة حركة (طاقة حركية)	إرج	مربع السرعة (سم/ث) <sup>2</sup>	$\frac{1}{2}$ الكتلة (جم)
5 طاقة جهد (طاقة وضع)	إرج	ارتفاع × عجلة (سم/ث) <sup>2</sup>	كتلة (جم)
6 طاقة سطح	إرج	شدة السطح (داين/سم)	تغيير في المساحة (سم <sup>2</sup> )
7 طاقة جسيمات مشحونة (إلكترونات)	إلكترون فولت	فولت	شحنة إلكترونية

والسعر (كالوري) كما يستعمله الآن الكيميائيون والفيزيائيون الأمريكيون يعرف بأنه يساوي 4.184

جول مطلق .

سعر (كالوري) = 4.184 جول مطلق

والطاقة - بأشكالها المختلفة - هي قدرة الجسم على بذل شغل .

وقد تختزن الطاقة في مجموعة ما بحكم الوضع ، كما هو الحال في حجر مرتفع عن سطح الأرض  
أو في لولاب مضغوط . وقد تنطلق هذه الطاقة في الظروف المناسبة ، فتبذل شغلاً كأن تدفع مكبساً داخل  
أسطوانة آلة ، أو تبعث تياراً كهربياً في لغات محرك كهربى . كذلك ، قد تتحول الطاقة إلى حرارة ، فترتفع  
درجة المجموعة نفسها أو الوسط المحيط بها .

ويعبر عن أى من الطاقة أو الشغل أو الحرارة بالوحدات السابقة نفسها ، وهى: الإرج ، الجول

أو السعر .

وبصفة عامة لايهمنا إلا التغير في الطاقة ، الذى يحدث فى أثناء إجراء عملية تدرس .

فبعد احتراق الفحم الجوى - مثلاً - تهتما الطاقة المنطلقة من تحول الكربون والأكسجين إلى ثانى أكسيد الكربون ( $CO_2$ ) ، وغالباً لاهتما الطاقة التى تكون متخلفة فى ثانى أكسيد الكربون نفسه بحكم ارتفاع درجة حرارته عن الصفر المطلق ، أو بحكم ترتيب الذرات والإلكترونات داخل جزيئاته ، أو بحكم استقرار نويات ذراته .

كذلك يمكن حساب الطاقة اللازمة لرفع كتلة وزنها كيلو جرام واحد (1000 جم) مسافة قدرها 10 متر ضد قوة الجاذبية الأرضية (قوة الجاذبية الأرضية =  $980.7 \text{ سم/سم}^2$ ) .

الطاقة اللازمة = كتلة الجسم × المسافة × عجلة الجاذبية الأرضية

$$= 1000 \text{ جم} \times 1000 \text{ سم} \times 980.7 \text{ سم/سم}^2 \\ = 980.7 \times 10^6 \text{ إرج}$$

وبذلك تزيد طاقة هذه الكتلة (بعد عملية رفعها) عن طاقتها فى وضعها الأول (قبل الرفع) بمقدار  $980.7 \times 10^6$  إرج . وعندما تسقط الكتلة إلى وضعها الأسمى ، تتحول طاقة الجهد الخاصة بالوضع إلى طاقة حركة . وعندما تتوقف باصطدامها بالأرض ، تتحول طاقة الحركة إلى طاقة حرارية (ينتج عنها سخونة فى مكان الاصطدام) .

### الطاقة والحرارة

إذا وضعنا جسماً ساخناً ملاصقاً لجسم مماثل أبرد منه ، فإننا نلاحظ - بمضى الوقت- أن حواسنا لا تميز بين الجسمين ، فلا نحس أن أحدهما أكثر سخونة أو برودة من الآخر ، كما كنا نحس فى أول التجربة .

وفى هذه الحالة نقول إن الجسمين فى حالة اتزان حرارى (Thermal equilibrium) .

ونفسير ما حدث نقول : إن حرارة الجسم الساخن قد نقصت ، بينما ارتفعت حرارة الجسم البارد بالمقدار نفسه ، ومن هذا يتضح أن شيئاً - طاقة - قد انتقل من الجسم الساخن نحو الجسم البارد حتى تساوت درجة الحرارة فيهما معاً ، وهذا الشيء الذى ينتقل يسمى الحرارة (Heat) . وتعريف الحرارة بأنها الشيء الذى ينتقل من أى جسم إلى جسم آخر ، بناءً على فرق فى درجة الحرارة بين الجسمين .

ومن هذا التعريف يتضح أن كمية الحرارة المنتقلة تتوقف على الفرق بين درجة حرارة الجسمين . والحرارة نوع من أنواع الطاقة ؛ لأن أغلب أنواع الشغل يمكن تحويلها إلى حرارة، ولكن يمكن تحويل الحرارة تحويلاً جزئياً إلى شغل .

والحرارة والشغل أكثر صور الطاقة شيوعاً في حياتنا . وفى الحقيقة ، فإنه في كثير من التغيرات والتفاعلات الكيميائية ، يكون التغير في الطاقة على هيئة حرارة أو شغل أو كليهما معاً .

### الحالة الحركية والطاقة الحركية :

تعرف الطاقة الحركية ، كما ذكرنا سابقاً ، بأنها الطاقة التى يمتلكها جسم ما بحكم حركته ، ومن الممكن حسابها باستخدام العلاقة :

$$\text{Kinetic Energy (K . E)} = \frac{1}{2} mc^2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

حيث "m" هى كتلة الجسم المتحرك ، و" c" هى سرعته .  
والجسم الذى له طاقة وضع يحكم وضعه فى مجال كهربائى أو مغناطيسى ، له أيضاً طاقة حركية ، إذا كان هذا الجسم فى حالة حركة .

### علاقة الطاقة والكتلة لأينشتاين

تنبأ أينشتاين (Einstein) بأنه من الممكن تحويل الكتلة إلى طاقة ، وأن العلاقة بينهما يمكن تمثيلها بمعادلة بسيطة . ويمضى انطلاق الكميات الهائلة من الطاقة فى التفاعلات النووية ، التى تحدث بين نويات الذرات إلى نقص فعلى فى الكتلة .

ولقد أوضح أينشتاين أنه إذا تغيرت كتلة بمقدار "Δm" ، فإنه تنتج كمية من الطاقة طبقاً للمعادلة :

$$E_m = \Delta m c^2 \quad \dots\dots\dots (4)$$

حيث :

$E_m$  كمية الطاقة المنطلقة نتيجة تحول جزء من المادة .

$\Delta m$  كتلة المادة المتحولة إلى طاقة .

c سرعة الضوء ، وتساوى تقريباً  $(3 \times 10^{10} \text{ cm / sec})$  .

وباستخدام معادلة «أينشتاين» ، نستطيع أن نحسب الطاقة الناتجة عن تحويل جسم كتلته (1 gm) ، وهى تساوى  $(9 \times 10^5 \text{ erg})$  . وهذه الكمية من الطاقة تكافئ (11000) طن من مادة (T . N . T .) شديدة الانفجار .

وقد ثبتت صحة معادلة «أينشتاين» فى عام 1945 ميلادى ، حين أسقطت الولايات المتحدة الأمريكية (فى أواخر الحرب العالمية الثانية) القنبتين الذريتين على مدينتى (هيروشيما) و(نجازاكي) فى اليابان .

### الحالة الداخلية والطاقة الداخلية للجسم

الحالة الداخلية لأى جسم تشير إلى حالته الكيميائية والطبيعية . وتصف هذه الحالة درجة الحرارة والكثافة والضغط البخارى ومعامل الانكسار ، وكذلك مكونات الجسم .

وتعتمد طاقة الجسم على الحالة الداخلية له ، وكذلك على موضعه في المجال ، وعلى سرعته إذا كان الجسم في حالة حركة . فقد تكون طاقة الوضع للجسم مساوية لطاقة حركته ، ولكن إذا كان ساخناً ، فإنه يمكن استخدامه كمصدر للطاقة لتسيير آلة حرارية ، وإذا كان الجسم بارداً فإنه يكون أقل كفاءة من الجسم الساخن .

وتعتمد طاقة الجسم على درجة حرارته ، وكذلك على مكوناته . فمن الثابت أن حرق (1 Kgm) من الفحم يعطى حرارة أكثر من الحرارة التي يعطيها حرق (1 Kgm) من أول أكسيد الكربون . وعلى هذا ، فإن كمية الشغل التي يمكن الحصول عليها من الفحم أكبر من الكمية ، التي يمكن الحصول عليها من كتلة مساوية من أول أكسيد الكربون .

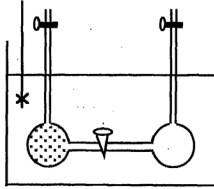
وتعتمد طاقة الجسم أيضاً على جميع الخواص الداخلية الأخرى ، التي ذكرناها سابقاً . والطاقة الداخلية هي الطاقة التي يحتويها أى جسم بحكم حالته الداخلية . والطاقة الداخلية تعتبر ذات أهمية بالغة في علم الديناميكا الحرارية ، وبالنسبة للتفاعلات الكيميائية .

### تجارب جيمس جول James Joule's Experiments .

درس «جيمس جول» في عام 1849 ميلادي تحول كل من الشغل الميكانيكي والكهربى إلى حرارة . ولقد استخدم الشغل المعمول بوزن هابط لإدارة عجلة نوارة مغموسة في وعاء به ماء ، وقام بقياس الحرارة الناتجة بقياس الزيادة الحادثة في درجة حرارة الماء . وفي مجموعة هذه التجارب استخدم «جول» أوزاناً مختلفة وكميات مختلفة من الماء ، ويوجد أن الشغل يعطى الكمية نفسها من الحرارة .

ويتكون جهاز «جول» كما هو واضح في الشكل (1-3) من مجموعة أثقال هابطة ، متصلة بنظام من البدالات التي تدور في وعاء معزول مملوء بالماء . واستخدم «جول» في تجربته أثقالاً مختلفة تهبط مسافات رأسية مختلفة ، كما سجل الارتفاع في درجة حرارة الماء في كل تجربة . ولقد أوضحت هذه التجارب التناسب بين الشغل المبذول أو النقص في الطاقة الميكانيكية لثقل هابط ، وكمية الحرارة المكتسبة أو الزيادة في الطاقة الحرارية للماء . وأن كمية الطاقة الميكانيكية المفقودة يمكن مساواتها بكمية الطاقة الحرارية المكتسبة ، إذا ما أعطينا الواحدات التي قيست بها هاتين الصورتين المختلفتين من الطاقة في العلاقة الآتية باستخدام العامل الحديث :

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J} .$$



شكل (3 - 1) : تجربة جيمس چول في عام 1849

وهكذا ، وجدنا أن الحرارة والشغل ما هما إلا صورتين مختلفتين للطاقة . فقد ثبت ، في حالة هذين النوعين من الطاقة ، مبدأ بقاء الطاقة ؛ أي إن الطاقة يمكن أن تتحول صورتها من شغل إلى حرارة أو العكس ، ولكن تظل كمية الطاقة ثابتة. وقد اتسعت حدود هذا المبدأ الآن بحيث يشمل جميع أنواع الطاقات ، التي يمكن وصفها

كالطاقة الحرارية والطاقة الميكانيكية . ويعرف هذا المبدأ حالياً بمبدأ بقاء الطاقة (Conservation of energy principle) .

#### شغل الضغط - الحجم (الشغل المبذول عند التمدد)

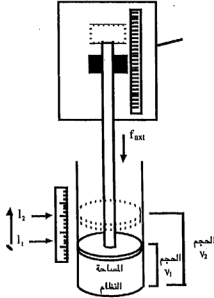
في الفيزياء ، يعرف الشغل الميكانيكي بأنه القوة مضروبة في المسافة ؛ أي القوة التي تعمل خلال المسافة .

أما في الديناميكا الحرارية ، فإن نوع الشغل الوحيد المقترح هو الشغل المبذول في التمدد (أو الانكماش) للغازات ، وهذا الشغل يعرف بشغل الضغط-الحجم أو شغل "pV" أو شغل التمدد .

#### أولاً : الشغل المبذول عند ضغط خارجي ثابت

ويمكن استنتاج الشغل المبذول بواسطة النظام ، عندما يتمدد ضد ضغط خارجي ثابت على النحو التالي ، انظر شكل (2-3) :

نفرض أنه لدينا غاز موجود في أسطوانة مساحة مقطعها هي  $a \text{ (cm}^2\text{)}$  ، وأن هذه الأسطوانة مزودة بمكبس (عديم الاحتكاك) ، يؤثر عليه ضغط خارجي ثابت "p" (داين / سم<sup>2</sup>) .  
وتكون القوة الكلية المؤثرة على المكبس = pa (داين) .



شكل (3 - 2) : الشغل المبذول عند ضغط خارجي متغير .

وإذا افترضنا أن الغاز الموجود داخل الأسطوانة يتمدد بينما الضغط الخارجى ثابت ، فإن المكبس سوف يرتفع مسافة قدرها "h" (سم) ويكون الشغل المبذول ضد الضغط الخارجى = القوة × مسافة الارتفاع

$$(5) \dots\dots\dots \text{ الشغل المبذول فى التمدد } = p \Delta h \text{ (ergs)}$$

$$(6) \dots\dots\dots \text{ ولكن } \Delta h = \Delta v$$

حيث  $\Delta v$  تمثل مقدار الزيادة فى حجم الغاز نتيجة تمدده .

$$(7) \dots\dots\dots \text{ الشغل المبذول فى التمدد } = p \Delta v$$

**ثانياً : الشغل المبذول عند ضغط خارجى متغير (غير ثابت)**

أما فى حالة ما إذا كان الضغط الخارجى غير ثابت فى أثناء عملية التمدد ، فإنه من الممكن دراسة هذه الحالة من خلال سلسلة من التغيرات الصغيرة جداً فى الحجم و  $(dv)$  ، والذي يمكن اعتبار أن الضغط "p" ثابت فى كل منها تقريباً .

ويكون الشغل المبذول لكل تغير صغير فى الحجم "dv" هو  $p dv$  .

ويكون الشغل الكلى المبذول فى سلسلة التغيرات ، هو تكامل المقدار  $p dv$  .

$$W = \int p dv \quad \dots (8)$$

$$W = p \Delta v \quad \dots (9)$$

مثال (1):

احسب الشغل المبذول W عندما يتمدد غاز ضد ضغط خارجي ثابت مقداره (10 atm) من (1 litre)

إلى (2 litre) .

الحل:

$$V_1 = 1L \text{ و } V_2 = 2L \text{ و } p = 10 \text{ atm} \text{ , } W = ?$$

$$W = P \Delta V$$

$$W = P (V_2 - V_1)$$

$$W = 10 (2-1)$$

$$W = 10 L \cdot atm .$$

$$W = 10 L \cdot atm \times \frac{1.987 \text{ cal.}}{0.0821 L \cdot atm.}$$

$$W = 242 \text{ Cal}$$

ولكن :

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J} .$$

$$\therefore W = 242 \times 4.184 \text{ J}$$

$$W = 1012.528 \text{ J}$$

### العمليات الانعكاسية - تبخر سائل

#### Reversible processes - Vaporization of Liquid

من المعروف أنه إذا زاد حجم غاز ، فإنه يبذل شغلاً ويدفع الجو المحيط إلى الوراء . فإذا تصورنا سائلاً موضوعاً في أسطوانة مزودة بمكبس عديم الوزن والاحتكاك (أو أنه لا يمكن بناء آلة تعمل بمكبس عديم الوزن والاحتكاك ، فمثل هذه الآلة توصف بالمثالية) . ويفرض وضع الأسطوانة في مستودع كبير عند درجة غليان السائل ، ففي هذه الحالة يكون ضغط بخار السائل عند هذه الدرجة مساوياً تماماً للضغط الجوي ، وتكون المجموعة كلها في حالة اتزان . فإذا تم الآن رفع درجة حرارة المستودع ارتفاعاً متناهياً في الصغر، فإن ضغط بخار السائل يزداد قليلاً ، ويدفع المكبس ضد الضغط الجوي . وزيادة الحجم تتبخر كمية أخرى من السائل ، وبذلك يظل الضغط ثابتاً داخل الأسطوانة ، وتنتقل كمية من الحرارة من المستودع لتحقق درجة حرارة الأسطوانة ثابتة ، وتعوض التبريد الناتج من تبخر السائل .

ويكون الشغل الذى يبذله البخار مساوياً لحاصل ضرب الضغط الخارجى "p" المضاد فى مقدار زيادة الحجم ( $\Delta v$ ) ، حيث تساوى زيادة الحجم المسافة، التى يقطعها المكبس عند رفعه خارجاً (h) ، مضروبة فى مساحة مقطعه (a) .

$$W = p a h \quad (10) \dots\dots\dots$$

$$(\Delta v = a h)$$

$$W = p \Delta v \quad (11) \dots\dots\dots$$

فإذا كان السائل الموجود فى الأسطوانة هو الماء ، وكان الضغط مساوياً لضغط جوى واحد ، فإن درجة الحرارة تكون  $100^\circ\text{C}$  . فإذا تبخر جزئى جرامى من الماء ، فإنه يمكن حساب زيادة الحجم بفرض أن البخار يسلك مسلك الغاز المثالى ، وأنه يمكن إهمال حجم السائل (0.018 لتر) .

$$W = p \Delta v \quad (12) \dots\dots\dots$$

$$= (1 \text{ atm.}) \times (22.41 \text{ l/gm. mol}) \times \frac{373.1}{273.1}$$

وبحيث إننا فرضنا انطباق قوانين الغازات المثالية ، فيمكن التعويض عن ( $p \Delta v$ ) بالكمية ( $R T$ ) ؛ حيث

$$p \Delta v = R T \quad \text{إن:}$$

$$\therefore W = R T \quad (13) \dots\dots\dots$$

$$W = 0.08205 \times 373.1$$

$$W = 30.6 \text{ Litre. atm / gm mol}$$

أو

$$W = R T$$

$$W = (1.987 \text{ cal}) (373.1)$$

$$W = 741.3 \text{ cal / gm mol}$$

ويعتمد الشغل المبذول فى هذه العملية على درجة الحرارة فقط ، ولا يعتمد على مساحة مقطع المكبس أو الضغط أو الحجم . غير أنه إذا أردنا الدقة التامة ، فلا يجوز اعتبار البخار عند درجة الغليان غازاً مثالياً . وعندئذ يلزم قياس تغير الحجم عملياً أو حسابه بمعادلات حالة أكثر دقة .

وتأتى الطاقة المستهلكة فى بذل هذا الشغل الخارجى (ضغط + حجم) من الحرارة التى يمتصها السائل المتبخر من المستودع ، غير أنه يلزم لهذه العملية امتصاص كمية من الطاقة من المستودع أكبر من ذلك بكثير ؛ لفصل الجزيئات عما يجاورها من جزيئات فى السائل . فنجد أنه لتبخير جرام واحد من الماء عند ( $373.1$ ) مطلقة وتحت ضغط جوى واحد ، يلزم (539) سعراً ، وتقابل هذه الكمية ( $18.02 \times 539$ ) أى (9713) سعر / جزئى جرامى . وبذلك تكون الحرارة الممتصة فى هذه الظروف تحت الضغط الثابت مساوية لمجموع الكميتين فى المعادلة التالية :



$$q = \Delta E + W \quad \dots (14)$$

ومنها:

$$\Delta E = q - W \quad \dots (15)$$

وبذلك ، فإن :

$$\Delta E = 9713 - 741 = 8972 \text{ cal / mol}$$

وفى المثال السابق ، تمثل عملية امتصاص الحرارة مع بذل شغل خارجى عملية انعكاسية ؛ إذ إنه يمكن فى أية لحظة إيقاف التبخير بإنقاص درجة الحرارة بكمية متناهية فى الصفر ، أو بزيادة الضغط زيادة بسيطة حتى يتساوى الضغط الخارجى والداخلى تماماً . وإذا أزيد الضغط الخارجى زيادة أخرى متناهية فى الصفر ، فإن ذلك يسبب تكلف البخار ، وإعادة حرارة التبخير إلى المستودع .

#### الشغل الأقصى للتمدد ثابت درجة الحرارة

##### Maximum work by isothermal expansion

يعدّ الشغل الأقصى الذى يحدثه تمدد ثابت درجة الحرارة لغاز مثالى من القيم المهمة فى الكيمياء النظرية . فلو تخيلنا وجود غاز داخل أسطوانة مزودة بمكبس عديم الوزن والاحتكاك ، وأن هذه الأسطوانة موضوعة فى حوض درجة حرارته ثابتة (Thermostat) وهى "T" ، فإذا خفض الضغط الخارجى بكمية صغيرة "Δp" ، فإن الغاز يتمدد بكمية صغيرة هى "Δv" ، وبهذا التمدد ينقص ضغط الغاز داخل الأسطوانة حتى يتساوى مع الضغط الخارجى، وعندئذ يتوقف المكبس عن الارتفاع . وإذا خفض الضغط الخارجى مرة أخرى ، فإن الغاز سوف يتمدد ثانية حيث يزيد الحجم بمقدار "Δv" . وهكذا ، فإنه بخفض الضغط الخارجى بكميات صغيرة متتالية، فإن الحجم يتمدد بكميات مقابلة صغيرة .

وفى كل تمدد صغير يكون الشغل المبذول مساوياً لحاصل ضرب قيمة الضغط الخارجى "p" ومقدار التغير فى الحجم "Δv" ؛ فإذا فرضنا أن الحجم الابتدائى للغاز "V<sub>1</sub>" وأن الحجم النهائى هو "V<sub>2</sub>" ، فبذلك يكون الشغل الكلى المبذول نتيجة للتمدد من الحجم الابتدائى "V<sub>1</sub>" إلى الحجم النهائى "V<sub>2</sub>" مساوياً لمجموع مقادير الشغل المبذول من التمددات الصغيرة ، ويمكن الحصول على الشغل الأقصى "W<sub>max</sub>" عن طريق التكامل التالى :

$$W_{\max} = \int_{V_1}^{V_2} PdV \quad \dots (16)$$

وليمكن اختزان طاقة كافية لعكس العملية بضغط الغاز ثانية وإرجاع المجموعة لحالتها الأصلية ، إلا إذا كان الشغل المبذول هو الشغل الأقصى . وفى الظروف التى يبذل فيها الشغل الأقصى ، يمكن الاستعاضة عن الضغط الخارجى أو الضغط المقاوم بالضغط الداخلى؛ حيث إن الاثنى لا يختلفان أبداً إلا

بكمية متناهية في الصغر " $\Delta P$ "، وبذلك تكون المجموعة - عملياً - فى حالة اتزان دائماً؛ أى إن العملية تكون انعكاسية.

فإذا كانت كمية الغاز هى جزئى جرامى واحد من غاز مثالى، فإن :

$$PV = RT \quad \text{..... (17)}$$

أو

$$P = \frac{RT}{V} \quad \text{..... (18)}$$

ويضرب طرفى المعادلة السابقة فى " $dv$ ".

$$\therefore PdV = \frac{RT}{V} dv \quad \text{..... (19)}$$

ويجاء التكامل لطرفى هذه المعادلة، فإن :

$$\int_{V_1}^{V_2} PdV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{RT}{V} dv \quad \text{..... (20)}$$

وحيث إن " $R$ " مقدار ثابت، و" $T$ " مقدار ثابت أيضاً عند ثبوت درجة الحرارة.

$$\therefore p\Delta v = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{..... (21)}$$

$$W_{\max} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{.... (22)}$$

$$W_{\max} = 2.303 RT \log \frac{V_2}{V_1} \quad \text{.... (23)}$$

والشغل الأقصى المبذول عندما يتمدد غاز يساوى الشغل الأدنى اللازم لضغط الغاز ثانية، ويمكن حساب الأخير بمجرد استبدال حدى التكامل ببعثهما ببعض، واستعمال الحجم الأصغر كحد أعلى. وفى التكاملات يعود الحد الأعلى دائماً إلى الحالة النهائية والحد الأدنى إلى الحالة الابتدائية. وعندئذ تتكفل العلامات (الموجبة والسالبة) بنفسها، ويكون معنى القيمة السالبة للرمز " $W$ " فى حالة الانضغاط أن الوسط المحيط قد بذل شغلاً على الغاز.

ويمكن حساب الشغل الأقصى لجزئى جرامى من غاز باستخدام الضغوط، بدلاً من الحجم؛ حيث يمكن تطبيق قانون بويل، والذي ينص على أن :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{..... (24)}$$

ومنه

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots (25)$$

حيث إن:

$$W_{\max} = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \dots\dots\dots (26)$$

فإنه يمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة :

$$W_{\max} = RT \ln \frac{P_1}{P_2} \quad \dots\dots\dots (27)$$

أو

$$W_{\max} = - RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \dots\dots\dots (28)$$

مثال (2) :

ما قيمة الشغل الذى يبذله جزئ جرامى واحد من غاز مثالى عند درجة (25°C) ليتمدد عكسياً ، عند ثبوت درجة الحرارة من (10 litres) إلى (20 litres) ؛ علماً بأن R = 1.987 cal

الحل :

$$T = 25 + 273 = 298^\circ K \quad \text{و} \quad R = 1.987 \quad \text{و} \quad n = 1$$

$$V_1 = 10 \text{ L} \quad \text{و} \quad V_2 = 20 \text{ L}$$

$$W = n RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = (1) (1.987) (298) (2.303) \log \frac{20}{10}$$

$$W = 410.5 \text{ cal}$$

مثال (3) :

ما قيمة الشغل الاقصى الذى يمكن الحصول عليه نتيجة لتمدد ثابت درجة الحرارة لجزئ جرامى من غاز مثالى ، عند درجة الصفر المئوى من (2.24 litres) إلى (22.4 litres) . علماً بأن R = 1.987

الحل :

$$V_1 = 2.24 \text{ L} \quad \text{و} \quad V_2 = 22.4 \text{ L}$$

$$T = 0 + 273 = 273^\circ K \quad \text{و} \quad R = 1.987 \quad \text{و} \quad n = 1$$

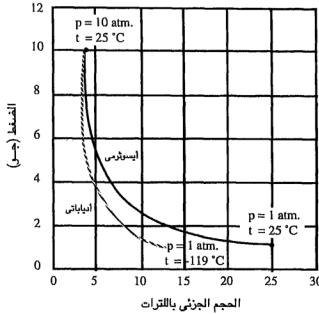
$$W = n RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$W = (1) (1.987) (273) (2.303) \log \frac{22.4}{2.24}$$

$$W = 1249.26 \text{ cal}$$

### التمدد الأدياباتيكي لغاز Adiabatic Expansion of a gas

العملية الأدياباتيكية هي العملية التي تتم دون فقد أو كسب حرارة ؛ أي إنها العملية التي تكون فيها المجموعة الموضوعة تحت الاختبار معزولة حراريًا عن الوسط المحيط بها ؛ فعندما يتمدد جزئ جرامى من غاز ما تمددًا أدياباتيكيًا إلى حجم أكبر وضغط أقل ، يصبح الحجم أقل مما لو تمدد الغاز تمددًا ثابت درجة الحرارة إلى الضغط نفسه ، لأن الشغل الخارجى المبذول فى التمدد الأدياباتيكي يبرد الغاز ؛ مما يؤدي إلى انكماش حجمه كما هو موضح فى الشكل (3-3).



شكل (3 - 3) : مقارنة بين العمليات الأيزوثيرمالية والأدياباتيكية .

فعندما يتمدد جزئ جرامى من الهيليوم عند النقطة "a" ، حيث يشغل حجماً قدره (22.4 litres) تحت ضغط (1 atm.) وعند درجة (0°C) ، تمددًا ثابت درجة الحرارة إلى النقطة "B" ، فإنه يشغل حجماً قدره (44.8 litres) تحت ضغط (0.5 atm.) ، وعند درجة الحرارة نفسها ، أي (0°C) .  
أما إذا تمدد الجزئ الجرامى من الهيليوم تمددًا أدياباتيكيًا من النقطة "a" فى طريقه إلى النقطة "c" ، فإنه يشغل حجماً قدره (33.6 litres) تحت ضغط (0.5 atm.) ، وتهبط درجة حرارته إلى (-66°C) .

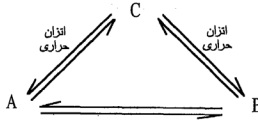
وإذا سمح للغاز بالتمدد إلى أبعد من ذلك حتى يصير حجمه (44.8 litres) عند النقطة "c" ، فإن درجة حرارته تهبط إلى (-101°C) ، ويصبح ضغطه (0.32 atm.) . ويكون الشغل المبذول فى تمدد الغاز تمدد ثابت درجة الحرارة ، وتمثله المساحة التي تحت المنحنى "ab" ، أكبر من الشغل المبذول فى التمدد

الأدياباتيكى ، والذي تمثله المساحة التى تحت المنحنى "ac" ؛ مما يدل على أن الحرارة المتصصة من الوسط المحيط فى التمدد ثابتة درجة الحرارة تمد الغاز بكمية زائدة من الطاقة لأداء شغل ، أما الطاقة اللازمة للشغل المبذول فى التمدد الأدياباتيكى ، فلا تأتى إلا من تبريد الغاز نفسه .

### القانون الصفري للديناميكا الحرارية

#### The Zeroth law of Thermodynamics

ينص القانون الصفري للديناميكا الحرارية على أنه «إذا كان هناك نظامان حراريان فى حالة اتزان حرارى مع نظام ثالث ، فإن هذين النظامين يكونان فى حالة اتزان حرارى مع بعضهما البعض» . فإذا كان لدينا نظام حرارى "A" فى حالة اتزان حرارى مع نظام "C" ، وكذلك إذا كان لدينا نظام حرارى "B" ، فى حالة اتزان حرارى أيضاً مع النظام "C" ، فإن النظامين "A" و "B" يكونان فى حالة اتزان حرارى مع بعضهما البعض . ويتضح ذلك من الشكل التالى (3-4) :



شكل (3-4) : مثلث الاتزان .

والمقصود بالاتزان الحرارى ، هو أن درجة حرارة النظامين تكون متساوية (ويتم ذلك عن طريق انتقال الحرارة من النظام الأكثر حرارة إلى النظام الأقل حرارة) ، حتى تتساوى درجة حرارة النظامين .

### القانون الأول للديناميكا الحرارية

ينص القانون الأول للديناميكا الحرارية على أن :

«الطاقة لا تفنى ولا تستحدث (تخلق من عدم) ، ولكن يمكن أن تتحول الطاقة من صورة إلى صورة أخرى ، فى أثناء التفاعلات أو التغيرات الكيميائية» .

ويعنى هذا أن مجموع كل أنواع الطاقات ثابت فى أى مجموعة معزولة ، ومن ذلك يأتى القول المعروف والقائل بأن طاقة الكون ثابتة ، على أساس أن الكون يعتبر نظاماً معزولاً .

ويعرف القانون الأول للديناميكا الحرارية بقانون بقاء الطاقة ؛ حيث إنه من الممكن أن تتحول الطاقة من صورة إلى صورة أخرى ، ولكن لا يمكن لها أن تخلق أو تفنى .

ولقد كان للتجارب العملية التى أجراها جيمس جول (1840 - 1849م) . أكبر الأثر فى دعم هذا القانون ، حيث أثبت بتجاربه أن الحرارة والشغل الميكانيكى هما وجهان لعملة واحدة وهى الطاقة ، وأنه يمكن تحويل صور الطاقة إلى بعضها البعض ، وأن الطاقة لا تفنى .

فاستخدم «جول» الشغل المعمول بوزن هابط لإدارة عجلة دوارة مغموسة في وعاء به ماء ، وقام بقياس الحرارة الناتجة ، بقياس الزيادة الحادثة في درجة حرارة الماء . وفي مجموعة هذه التجارب استخدم «جول» أوزاناً مختلفة وكميات مختلفة من المياه .  
ولقد وجد «جول» أن الشغل يعطى الكمية نفسها من الحرارة ، وأن كلا منهما يرتبط مع الآخر من خلال العلاقة التالية :

$$1 \text{ cal} = 4.1840 \text{ J}$$

والتجارب التي تثبت أن الطاقة لا تفنى ولا تخلق من عدم ، ولكنها تتحول من صورة إلى أخرى كثيرة، ومنها : عند بذل قدر من الطاقة في ضغط لولب من الصلب، ثم إذابته (وهو مضغوط) في حمض ؛ فقد يبدو أن الطاقة التي بذلت في ضغط اللولب قد فقدت . ولكن في الحقيقة إنها اختزنت باللولب ، ويؤكد ذلك أن كمية الحرارة التي تنتج من نوبان اللولب المضغوط ، تكون أكبر من تلك التي تنتج من نوبان اللولب نفسه وهو غير مضغوط . والفرق بين القيمتين يساوى مقدار الشغل المبذول في ضغط اللولب (في هذه الحالة ، نجد أن الشغل قد تحول إلى حرارة).

ويمكن التعبير عن القانون الأول للديناميكا الحرارية بالصيغة التالية :

$$\Delta E = q - w \quad \dots\dots\dots (29)$$

حيث إن :

$\Delta E$  : هي مقدار التغير في الطاقة الداخلية للنظام .

$q$  : كمية الحرارة الممتصة أو المنبعة بواسطة النظام .

$w$  : الشغل المبذول على أو بواسطة النظام .

**الطاقة الداخلية "E" : Internal Energy**

الطاقة الداخلية لأي نظام معزول تكون قيمة ثابتة ، وهي تشمل كل أنواع الطاقة الخاصة بهذا النظام ؛ فهي مجموع طاقات التجاذب والتنافر بين الذرات والجزيئات والأيونات ، وكذلك طاقات الحركة لجميع أجزاء ذلك النظام . والقيمة الحقيقية للطاقة الداخلية "E" لأي نظام غير معروفة ولا يمكن حسابها بالضبط . والديناميكا الحرارية تهتم فقط بدراسة التغيرات في الطاقة الداخلية المصاحبة للتفاعلات والتغيرات الكيميائية ، والتي يمكن قياسها . وكما هو معروف ، فإن التفاعلات أو التغيرات الكيميائية يصاحبها كسر للروابط ، وإعادة ترتيب للذرات (ينتج عنه تكوين مركبات جديدة وهي المواد الناتجة) ؛ مما يؤدي إلى تغير في الطاقة الداخلية (المواد الناتجة تكون لها طاقة داخلية تختلف عن طاقة المواد الأصلية) .

ويدل الرمز " $\Delta$ " على تغير ، وفي الكيمياء الفيزيائية يشير هذا الرمز إلى الفرق بين قيمتي خاصية معينة في الحالتين الابتدائية والنهائية ؛ فمثلاً إذا عبرنا عن الطاقة الداخلية للنظام في الحالة الابتدائية بالرمز  $(E_1)$  ، وفي الحالة النهائية بالرمز  $(E_2)$  ، بالنسبة للتفاعل التالي :

$$\text{state (1)} \longrightarrow \text{state (2)}$$

$$"E_1" \quad "E_2"$$

فيكون

$$\Delta E = E_2 - E_1 \quad (30)$$

وتتغير طاقة أية مجموعة إذا بذلت شغلاً أو بذل عليها شغل ، أو إذا امتصت أو أطلقت حرارة .  
وحيث إنه لا يستطيع خلق الطاقة من العدم أو إفنائها ، فإن الطاقة الداخلية للنظام في الحالة النهائية لابد وأن تساوى مجموع الطاقة الداخلية في الحالة الابتدائية ، والطاقة المضافة على شكل حرارة أو أى نوع من الشغل . ويعبر عنها بالصيغة التالية :

$$E_2 = E_1 + (q - w) \quad (31)$$

$$\therefore E_2 - E_1 = \Delta E = q - w \quad (32)$$

وتمثل المعادلة السابقة الصيغة الرياضية للقانون الأول للديناميكا الحرارية. ومن المهم أن نذكر أن  $E_1$  و  $E_2$  كميّتان ديناميكيّتان حراريتان من مميزات حالة المجموعة .

وأن  $\Delta E$  لا تتغير قيمتها مهما كان الطريق (المسار) الذى يسلكه التغير من الحالة (1) إلى الحالة (2)؛ أى إن الطاقة الداخلية لأى نظام تعتمد فقط على حالة النظام ، وليس على الطريقة التى وصل بها النظام إلى تلك الحالة ؛ ولذلك تسمى الطاقة الداخلية (E) دالة حالة .

### دالة الحالة : Function of state

هى تلك الخاصية أو الكمية التى تعتمد فقط على الحالة الابتدائية قبل التغير ، والحالة النهائية بعد التغير ، بغض النظر عن الطريق أو المسار الذى تم من خلاله التغير .

ومن أمثلتها: الطاقة الداخلية "E"، والمحتوى الحرارى (الإنتالى) "H".

أما الكميات "q" و "w" فإن قيمتها قد تتغير كثيراً بتغير ظروف التجربة ، وبالتالي فهى لا تعتبر دالة حالة ، حيث إنها تعتمد على المسار والخطوات التى تم من خلالها التغير ، ولا تعتمد على الحالة الابتدائية والنهائية فقط .

كمية الحرارة "q" والشغل المبذول "w" .

الكميات q و w هى كميات متجهة ؛ أى لها قيمة واتجاه تمثله ، إما إشارة موجبة (+) أو إشارة سالبة (-) .

وتعرف "q" بأنها كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة من النظام ، أثناء حدوث التغير الكيميائى .  
فإذا كانت قيمة "q" موجبة (+ q) ، فيدل ذلك على أن النظام يمتص حرارة من الوسط المحيط به (ماص للحرارة) .

أما إذا كانت قيمة "q" سالبة (- q) ، فيدل ذلك على أن النظام قد فقد جزءاً من حرارته ، وتسربت إلى الوسط المحيط (طارد للحرارة) .

وتعرف "w" بأنها الشغل المبذول بواسطة أو على النظام . فإذا كان الشغل مبذولاً بواسطة النظام ، فإن "w" تأخذ إشارة موجبة (+ w) ، أما إذا كان الشغل مبذولاً على النظام ، فإن "w" تأخذ إشارة سالبة (- w) .

والحالتان الابتدائية والنهائية لمجموعة مهمتان بالنسبة للديناميكا الحرارية ، ويجب التمييز بينهما وبين العملية التي تمر خلالها المجموعة من حالة إلى أخرى. فإذا لم يحدث تغير في الطاقة الداخلية (كما هو الحال في التمدد ثابت درجة الحرارة لغاز مثالي) ، فإن الشغل المبذول لابد وأن يساوى الحرارة الممتصة تماماً . ففي هذه الحالة، فإن  $\Delta E = \text{صفر}$  .  
ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية ، نجد أن :

$$\Delta E = q - w \quad \dots\dots\dots (33)$$

$$0 = q - w \quad \dots\dots\dots (34)$$

$$\therefore q = w \quad \dots\dots\dots (35)$$

وعلى العموم ، يمكن القول أنه إذا حدث تفاعل كيميائي ، ونقصت الطاقة الداخلية للمجموعة ؛ أي أصبحت "E<sub>2</sub>" أقل من "E<sub>1</sub>" ، فإن الطاقة المنطلقة تظهر على شكل حرارة متصاعدة "q" ، وشغل مبذول "w" .

وليس هناك علاقة بين الكميتين النسبيتين للحرارة والشغل ، ولكن لابد أن يكون الفرق بينهما (q - w) للتغير مساوياً للتغير في الطاقة الداخلية . ويمكن تحت ظروف خاصة أن تكون قيمة أي من "q" أو "w" أو كليهما مساوية للصفر .

ويمكن كتابة المعادلة السابقة في حالة التغيرات المتناهية في الصغر على الشكل :

$$\Delta E = dq - dw \quad \dots\dots\dots (36)$$

غير أنه يوجد تحفظ مهم، يلزم أخذه في الاعتبار عند استعمال  $dq$  و  $dw$  في التغيرات في الطاقة الداخلية "E" مثل التغيرات في الضغط والحجم ، لا تعتمد إلا على الحالتين الابتدائية والنهائية ، دون حساب الخطوات المتخللة . وتعتبر في الرياضيات من نوع التفاضلات التامة ، ويمثل تكاملها بالصيغة :

$$\int_{E_1}^{E_2} = E_2 - E_1 = \Delta E \quad \dots\dots\dots (37)$$

ولكن على النقيض تماماً ، لا تمثل أي من "q" أو "w" فرقاً بين حالتين ابتدائية ونهائية ، بل إنهما بالأحرى يعودان على عمليات وليس على حالات ، وتعتمد قيمتهما على الطريقة التي حدث بها التغير .  
وإذ ذلك ، لا يعتبر أي من dq أو dw على الشكل q<sub>1</sub> ، q<sub>2</sub> ، w<sub>1</sub> ، w<sub>2</sub> ولكن يكتب تكاملهما ببساطة على الشكل "q" أو "w" .



### اعتماد $w$ ، $q$ على المسار

تعتمد قيمة كل  $q$  و  $w$  على الطريقة ، التي يتم بها تفسير حالة النظام من الحالة البدائية إلى الحالة النهائية ، بينما يكون الفرق بينهما  $(q - w)$  مقداراً ثابتاً يساوي " $\Delta E$ " ، بغض النظر عن الطريقة التي تم بها التغير .

ولتوضيح اعتماد كل من  $q$  و  $w$  على الطريقة والمسار ، الذي يتم من خلاله التغير (التفاعل) ، نشرح المثال التالي :

#### المثال :

في الشكل (5-3) تتكون الحالة الابتدائية "A" من ثقل معلق بخيط في سقف حجرة ، وتتكون الحالة النهائية "B" من الثقل ، وهو على أرضية الحجرة (مثلاً) . ويمكن إجراء العملية المطلوبة ، والانتقال من الحالة "A" إلى الحالة "B" من خلال طريقتين مختلفتين ، وهما :

#### الطريقة الأولى :

وتتم هذه الطريقة بقطع الخيط المعلق به الثقل في سقف الغرفة ، حيث يهبط الثقل ويسقط سقوطاً حراً ، ويصل إلى الحالة "B" . وفي هذه الطريقة ، لم يحدث أي شغل ميكانيكي ، ولكن تتغير طاقة الوضع الكامنة في الثقل عند هذا الارتفاع ، وتتحول إلى طاقة حركية ، يندفع بها الجسم نحو الأرض ، وعند اصطدامه بسطح الأرض تتحول هذه الطاقة الحركية إلى طاقة حرارية ، تظهر على هيئة ارتفاع في درجة حرارة الأرضية التي تم عندها الاصطدام .

ويعبر عن التغيرات الحادثة في هذه الطريقة على النحو التالي :

$$\Delta E = q - w \quad \text{و} \quad q = -ve \quad \text{و} \quad w = 0$$

#### الطريقة الثانية :

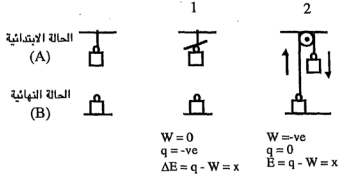
وتتم هذه الطريقة بربط الثقل بخيط معلق به ثقل آخر (أصغر قليلاً جداً) بحيث ينزلق الثقل على بكره ببطء ؛ حتى يصل إلى أرضية الغرفة ، وبالتالي يرفع الثقل الآخر إلى سقف الغرفة .

وفي هذه الطريقة ، نلاحظ أن النظام لم يفقد أو يكتسب حرارة ، أما طاقة الوضع التي فقدتها النظام (نتيجة تغير موضعه) ، فقد ظهرت على هيئة شغل بذله الثقل في رفع الثقل الآخر إلى سقف الحجرة (شغل مبذول بواسطة النظام) .

ويعبر عن التغيرات الحادثة في هذه الطريقة على النحو التالي :

$$\Delta E = q - w \quad , \quad q = 0 \quad , \quad w = +ve$$

وكما هو واضح ، فإن قيمة كل من  $q$  و  $w$  قد اختلفت في الطريقتين ، ولكن الفرق بينهما لم يختلف ؛ لأنه يساوي " $\Delta E$ " التي تساوي الفرق  $(E_2 - E_1)$  ، علماً بأن الحالة الابتدائية والحالة النهائية لم تتغير في الطريقتين.



شكل (5-3) : تغيير النظام من الحالة الابتدائية إلى الحالة النهائية ،

وتأثير ذلك على قيم كل من  $w$  ،  $q$  .

مثال (4) :

عندما يتمدد غاز موضوع في أسطوانة مزودة بمكبس (عديم الوزن والاحتكاك) ضد ضغط خارجي ثابت قدره (1atm) من (5 liters) إلى (10 liters) ، فإنه يمتص حرارة قدرها (400 J) من الوسط المحيط. احسب " $\Delta E$ " لهذه العملية .

الحل :

$$P = 1 \text{ atm} , \quad V_1 = 5 \text{ litres} , \quad V_2 = 10 \text{ litres}$$

$$q = 400 \text{ J} , \quad \Delta E = ?$$

$$\Delta E = q - w$$

واحساب " $\Delta E$ " ، فإننا نحتاج إلى حساب قيمة " $w$ " :

$$W = P (V_2 - V_1)$$

$$W = 1 (10 - 5)$$

$$W = 5 \text{ L.atm} .$$

$$W = 5 \text{ L.atm} . \times \frac{1.987 \text{ Cal}}{0.0821 \text{ L.atm.}}$$

$$W = 121.01 \text{ cal}$$

$$W = 121.01 \times 4.184 \text{ J}$$

$$W = 506.31 \text{ J}$$

$$\Delta E = q - w$$

$$\Delta E = 400.00 - 506.31$$

$$\Delta E = 106.31 \text{ J}$$

حرارة التفاعل عند حجم ثابت ( $q_v$ ) :

#### Heat of reaction at Const. Volume

فى كثير من الحالات ، يكون الشغل المبذول "w" من النوع الذى ينشأ عن تغيرات الضغط والحجم ؛  
أى إن :

$$dw = p\Delta v \quad \dots\dots\dots (38)$$

فإذا كان التفاعل يتم عند حجم ثابت ، أى إنه لا يكون هناك تغير فى الحجم ، أى إن :

$$V_1 = V_2 = V$$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = 0$$

مما يعنى أن

$$p\Delta V = 0 \quad \dots\dots\dots (39)$$

ومن القانون الأول للديناميكا الحرارية ، فإن :

$$dE = dq - p\Delta V \quad \dots\dots\dots (40)$$

وبالتعويض عن قيمة ( $p\Delta V = 0$ ) فى المعادلة السابقة ، فإن :

$$\Delta E = q - 0 \quad \dots\dots\dots (41)$$

$$\therefore \Delta E = q_v \quad \dots\dots\dots (42)$$

وبناءً على المعادلة السابقة ، فإنه بالنسبة للتفاعلات التى تتم عند حجم ثابت (لإصاحبها حدوث شغل)، فإن التغير فى الطاقة الداخلية للنظام يظهر على هيئة تغير حرارى فقط .

فإذا حدث التفاعل الكيميائى عند ثبوت الحجم ، ونقصت الطاقة للنظام ، أى أصبحت " $E_2$ " أقل من " $E_1$ " ، فإن الطاقة المنطلقة تظهر على شكل حرارة متصاعدة فقط (تفاعل طارد للحرارة) .

أما إذا حدث التفاعل الكيميائى عند ثبوت الحجم ، وزادت الطاقة للنظام ، أى أصبحت " $E_2$ " أكبر من " $E_1$ " ، فإن الطاقة الزائدة تكون عبارة عن حرارة ممتصة من الوسط بواسطة النظام (تفاعل ماص للحرارة) .

المحتوى الحرارى (الإنتالپى) :

#### Heat Content (Enthalpy) : "H"

فى حالة العمليات التى تتم عند حجم ثابت ، فإن المحتوى الحرارى للنظام يكون مساوياً لطاقته الداخلية "E" ، حيث إنه لا يحدث شغل فى مثل هذه العمليات ، وبالتالي فإن  $PV = 0$  .

أما فى حالة العمليات التى تتم عند ضغط ثابت (مثل التفاعلات التى تتم فى أنية مفتوحة ؛ حيث تكون معرضة للضغط الجوى وهو ضغط ثابت) ، حيث تشتمل على غازات ناتجة أو متفاعلة ، فإن النظام يبذل طاقة على هيئة شغل (PV) .

وعلى ذلك ، يكون المحتوى الحرارى الكلى للنظام - عند ثبوت الضغط - يكافئ الطاقة الداخلية للنظام "E" ، بالإضافة إلى الطاقة المبذولة على هيئة شغل "PV" . وهكذا ، تتحدد الطاقة الكلية للنظام بحاصل الجمع (E + PV) ، وتعرف هذه الكمية بالمحتوى الحرارى للنظام أو الإنتالبي . ويرمز لها بالرمز "H"

$$H = E + PV \quad (43)$$

والإنتالبي "H" مثله تماماً مثل "E" ، يعتبر دالة حالة ؛ حيث إنه يعتمد فقط على الحالة الابتدائية والحالة النهائية ، بغض النظر عن المسار الذى تم من خلاله التغير .

حرارة التفاعل عند ضغط ثابت ( $q_p$ ) :

#### Heat of reaction at Constant Pressure

فى حالة التفاعلات التى تتم عند ضغط ثابت ، فإنه يكون من المناسب استخدام دالة الإنتالبي ، والتى

يعبر عنها رياضياً :

$$H = E + PV \quad (44)$$

وبإجراء التفاضل لهذه المعادلة ، فإن :

$$dH = dE + d(PV) \quad (45)$$

$$dH = dE + PdV + VdP \quad (46)$$

$$\therefore \Delta H = \Delta E + P\Delta V + V\Delta P \quad (47)$$

وبحيث إن  $\Delta E = q - P\Delta V$  من القانون الأول :

$$\therefore \Delta H = q - P\Delta V + P\Delta V + V\Delta P \quad (48)$$

$$\therefore \Delta H = q + V\Delta P \quad (49)$$

وعند ثبوت الضغط ، فإن  $\Delta P = 0$

$$\therefore \Delta H = q + 0 \quad (50)$$

$$\Delta H = q_p \quad (51)$$

أى إن الحرارة المحتصة أو المنبعثة فى عملية ما تتم تحت ضغط ثابت تساوى التغير فى المحتوى الحرارى .

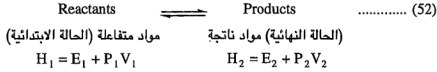
وبالتالى يمكن تعميم الكلام السابق كما يلى :

1 - فى مسعر ثابت الحجم ، تكون الحرارة المنطلقة مقياساً للنقص فى الطاقة الداخلية "E" .

2 - فى مسعر ثابت الضغط ، تكون الحرارة المنطلقة مقياساً للنقص فى المحتوى الحرارى "H" .

**العلاقة بين كميتي الحرارة عند حجم ثابت وضغط ثابت :**

نفرض أنه لدينا نظام يرمز لمحتواه الحرارى فى حالته الابتدائية بالرمز ( $H_1$ ) ، وفى حالته النهائية بالرمز ( $H_2$ ) ، طبقاً للمعادلة التالية :



فإن التغير في الإنتالبي لهذا التفاعل (التغير) يعبر عنه بالعلاقة التالية :

$$\Delta H = H_2 - H_1 \quad (53)$$

$$\Delta H = (E_2 + P_2 V_2) - (E_1 + P_1 V_1) \quad (54)$$

ولكن  $P = P_2 = P_1$  ؛ لأن "H" دالة حالة عند ثبوت الضغط ، فإن :

$$\therefore \Delta H = E_2 + P V_2 - E_1 - P V_1 \quad (55)$$

وبإعادة ترتيب المعادلة السابقة ، فإننا نحصل على :

$$\Delta H = (E_2 - E_1) + P (V_2 - V_1) \quad (56)$$

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V \quad (57)$$

$$q_p = \Delta H \quad , \quad q_v = \Delta E \quad \text{وحيث إن :}$$

فإن :

$$q_p = q_v + P \Delta V \quad (58)$$

وفي حالة العمليات التي تشتمل على غازات ، فإنه يمكن تطبيق المعادلة العامة للغازات (باعتبار أن

الغاز يسلك سلوكاً مثالياً) :

$$P V = n R T \quad (59)$$

(وحيث إن التغير في الحجم للغاز يكافئه تغير في أعداد الجزيئات ، بينما تكون العوامل الأخرى ثابتة).

$$P \Delta V = \Delta n R T \quad (60)$$

ومن العلاقة :

$$\Delta H = \Delta E + P \Delta V \quad (61)$$

فإن :

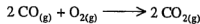
$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g R T \quad (62)$$

حيث "  $\Delta n_g$  " تمثل الفرق بين أعداد جزيئات النواتج وأعداد جزيئات المتفاعلات ، بشرط أن تكون

جميعها في الحالة الغازية .

مثال (5) :

احسب ( $\Delta E$ ) بالنسبة للتفاعل التالي ، والذي يتم عند  $(25^\circ\text{C})$  :



علمًا بأن :  $\Delta H = - 135.272 \text{ cal} / ^\circ\text{K. mol.}$  ( $R = 1.987 \text{ l. atm} / ^\circ\text{K. mol.}$ )

الحل :

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ }^{\circ}\text{K} , \Delta H = - 135.272 , R = 1.987$$

$$\Delta n_g = 2 - 3 = -1$$

وبالتعويض في العلاقة التالية :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g RT$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta n_g RT$$

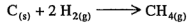
$$\Delta E = - 135.272 - (-1) (1.987) (298)$$

$$\Delta E = - 135.272 + 590.040$$

$$\Delta E = 454.768 \text{ cal .}$$

مثال (6) :

احسب  $\Delta H$  بالنسبة للتفاعل التالي :



والذي يتم عند حجم ثابت إذا علمت أن الحرارة المنبعثة هي (511.24 cal.) مع فرض أن التفاعل يتم عند (25°C) ، علماً بأن (R = 1.987 l. atm /°K. mol.) .

الحل :

$$T = 25 + 273 + 298 \text{ }^{\circ}\text{K} , \Delta E = - 511.24 \text{ cal} , R = 1.987$$

$$\Delta n = 1 - 2 = -1$$

وبالتعويض في العلاقة التالية :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g RT$$

$$\Delta H = - 511.24 + (-1) (1.987) (298)$$

$$\Delta H = - 511.24 - 590.040$$

$$\Delta H = - 1101.280 \text{ cal .}$$

مثال (7) :

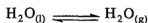
كمية الحرارة الممتصة عند الضغط الجوي لتبخير جزئ جرامى واحد من الماء (أى تحويل الماء من الحالة السائلة إلى بخار) هي (9720 cal) .

احسب التغير الحرارى إذا حدث ذلك التغير عند ثبوت الحجم ، علماً بأن :

$$R = 1.987$$

الحل :

تحويل جزئ الماء من سائل إلى بخار ، يتبع المعادلة التالية :



$$\therefore \Delta n = 1 - 0 = 1$$

درجة الحرارة التي يغلي عندها الماء هي (100°C) ، وعليه فإن :

$$T = 100 + 273 = 373 \text{ }^\circ\text{K}$$

وحيث إن الحرارة المنطلقة عند ثبوت الضغط =  $\Delta H$

$$\therefore \Delta H = 9720 \text{ Cal .}$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g RT$$

وبالتعويض في العلاقة :

$$\Delta E = \Delta H - \Delta n_g RT$$

$$\Delta E = 9720.00 - (-1) (1.987) (373)$$

$$\Delta E = 9720.00 - 738.54$$

$$\Delta E = 8981.46 \text{ cal .}$$

مسألة (8) :

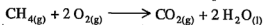
قيست حرارة الاحتراق لغاز الميثان عند حجم ثابت في مسعر القنبلة عند (25°C) ، ووجد أنها

$$(-211.613 \text{ cal})$$

احسب قيمة  $\Delta H$  لهذا التفاعل ، علماً بأن  $R = 1.987 \text{ cal / mol } \cdot \text{ }^\circ\text{K}$

الحل :

يحترق غاز الميثان طبقاً للمعادلة التالية :



$$\Delta n = 1 - 3 = -2$$

$$\Delta E = -211.613 \text{ cal .}$$

و

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ }^\circ\text{K}$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g RT$$

$$\Delta H = -211.613 + (-2) (1.987) (298)$$

$$\Delta H = -211.613 - 1184.252$$

$$\Delta H = -1395.865 \text{ cal .}$$

### أسئلة ومسائل عامة

- 1 - ما مفهوم علم الديناميكا الحرارية ؟ وما أهميته ؟
- 2 - ما المقصود بتلقائية التفاعل الكيميائي ؟
- 3 - عرّف كلاً مما يأتي :
  - \* النظام .
  - \* المحيطات .
  - \* العموم الطبيعي .
- 4 - اكتب مذكرات مختصرة عن أنواع النظام .
- 5 - عرّف :
  - \* الخواص الماكروسكوبية .
  - \* الخواص الميكروسكوبية .
- 6 - ما المقصود بالعمليات العكسية والعمليات غير العكسية ؟
- 7 - عرّف كلاً مما يأتي :
  - \* العملية الأيزوثيرمالية .
  - \* العملية الأدياباتية .
  - \* العملية الأيزوبارية .
  - \* العملية الأيزوكورية .
  - \* العملية المغلقة .
- 8 - عرّف الطاقة ، ثم تكلم عن أشكالها وأنواعها .
- 9 - تكلم عن تجارب جيمس چول والمكافئ الحرارى .
- 10- وضح كيف يمكن استنباط الشغل المبذول عند ضغط خارجى ثابت .
- 11- اذكر نص القانون الصفري للديناميكا الحرارية .
- 12- ما المقصود بالاتزان الحرارى بين نظامين ؟
- 13- ما الطاقة الداخلية لى نظام معروف ؟
- 14- ما معنى أن الشغل والحرارة كميات متجهة ؟



- 15- عرف دالة الحالة .
- 16- وضع - بالتجربة - إذا ما كانت  $q$  و  $w$  دالتى حالة أم لا ، مع ذكر السبب .
- 17- ما حرارة التفاعل عند حجم ثابت ؟ ووضح كيف يمكن استنتاج قيمتها  $\Delta E = q_v$  .
- 18- ما حرارة التفاعل عند ضغط ثابت ؟ ووضح كيف يمكن استنتاج قيمتها  $\Delta H = q_p$  .
- 19 - استنتج العلاقة بين كميتى الحرارة عند حجم ثابت وعند ضغط ثابت  $(q_v , q_p)$  .
- 20 - ما المقصود بالمحتوى الحرارى (الإنتالى) ؟
- 21 - احسب الشغل المبذول (بالسعر والچول) ، عندما يتمدد غاز ضد ضغط خارجى ثابت مقداره (10 atm.) من (1 litre) إلى (2 litres) .
- 22 - عندما يتمدد غاز موضوع فى أسطوانة مزودة بمكبس (عديم الوزن والاحتكاك) ضد ضغط خارجى ثابت قدره (10 atm.) من (5 litres) إلى (10 litres) ، فإنه يمتص حرارة قدرها (400 J) من الوسط المحيط ، احسب  $\Delta E$  لهذه العملية.
- 23 - قيس حرارة الاحتراق لغاز الميثان عند حجم ثابت فى مسعر القنبلة عند  $25^\circ\text{C}$  ، ووجد أنها (-211.613 cal) .
- احسب قيمة  $\Delta E$  لهذا التفاعل ، علماً بأن :  $(R = 1.987 \text{ L. atm} / ^\circ\text{K. mol})$  .



## الفصل الرابع

### الكيمياء الحرارية

---

- ◆ نوعية التفاعلات الكيميائية.
- ◆ قياس الحرارة المصاحبة للتفاعل الكيميائي.
- ◆ السعة الحرارية لمادة.
- ◆ المسعر الحراري.
- ◆ طريقة قياس الحرارة المنطلقة باستخدام المسعر الحراري.
- ◆ حرارة التفاعل والمحتوى الحراري.
- ◆ الظروف القياسية.
- ◆ حرارة التفاعل.
- ◆ أنواع حرارات التفاعل :
  - \* حرارة التكوين.
  - \* حرارة الاحتراق.
  - \* حرارة التعادل.
  - \* حرارة الذوبان.
- ◆ أنواع أخرى من الحرارات :
  - \* حرارة تكوين ذرات غازية.
  - \* حرارة تكوين الأيونات في المحاليل المائية.

✳ طاقة الرابطة.

✳ حرارة الهدرجة.

✳ حرارة الانصهار.

✳ حرارة التبخير.

✳ حرارة التسامي.

◆ العوامل التى تؤثر على حرارة التفاعل :

✳ الظروف التى يحدث عندها التفاعل.

✳ كمية المواد المتفاعلة.

✳ الحالة الفيزيائية للمواد المتفاعلة والناجمة.

✳ الحرارة النوعية للمواد.

✳ تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل.

◆ قوانين الكيمياء الحرارية.

## مقدمة :

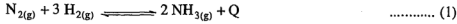
تهتم الكيمياء الحرارية بدراسة كل ما يتعلق بالحرارة المنطلقة (المنبعثة) ، أو الممتصة نتيجة حدوث أى تفاعل أو تغير كيميائى أو فيزيائى ؛ فالكيمياء الحرارية علم يهتم بدراسة التغيرات الحرارية ، التى تصاحب التفاعلات الكيميائية .

وتنقسم التفاعلات الكيميائية ، طبقاً للتغيرات الحرارية المصاحبة لها ، إلى نوعين، وهما :

### أ - تفاعلات طاردة للحرارة : (Exothermic reactions) .

وهى تلك التفاعلات التى يصاحبها انطلاق (انبعاث) كمية من الحرارة .

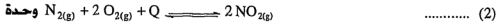
ومن أمثلتها : اتحاد غاز الهيدروجين ( $H_2$ ) وغاز النيتروجين ( $N_2$ ) لتكوين غاز النشادر ( $NH_3$ ) ؛ طبقاً للمعادلة :



### ب - تفاعلات ماصة للحرارة : (Endothermic reactions) .

وهى تلك التفاعلات التى يصاحبها امتصاص كمية من الحرارة (من الوسط الخارجى) .

ومن أمثلتها : اتحاد غاز الأكسجين ( $O_2$ ) مع غاز النيتروجين ( $N_2$ ) لتكوين أكسيد النيتريك :



## وحدة الحرارة :

وحدة الحرارة الشائعة الاستعمال فى الكيمياء الفيزيائية هى السعر (Calorie) .

ويعرف السعر (كالورى) بأنه كمية الحرارة اللازمة ، لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء من

$14.5^\circ C$  إلى  $15.5^\circ C$  ، ولذلك يسمى سعر  $15^\circ C$  .

والسعر كما يستعمله الآن الكيميائيون والفيزيائيون الأمريكيون يعرف - كما سبق أن ذكرنا - بأنه

يساوى (4.184 Joule) .

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ Joule} .$$

## قياس الحرارة المصاحبة للتفاعل الكيميائى

إن قياس كمية الحرارة المصاحبة لأى تفاعل كيميائى يتطلب تفهم وتعريف بعض المصطلحات والتعريفات المستخدمة فى هذه القياسات ، مثل : الحرارة النوعية ، والسعة الحرارية ، والمسر ، وغيرها مما سيورد ذكره فى الأجزاء التالية .

### الحرارة النوعية للمادة ( $\bar{C}$ ) Specific Heat :

تعرف الحرارة النوعية لمادة بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة ،

بمقدار درجة مئوية واحدة .

### الحرارة النوعية للماء Specific Heat of Water :

هى كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من الماء درجة مئوية واحدة ، وهى قيمة ثابتة مقدارها  $1 \text{ Cal} \cdot \text{gm}^\circ\text{C}$  أو  $4.184 \text{ Joule} \cdot \text{gm}^\circ\text{C}$  .

### السعة الحرارية لمادة Heat Capacity :

هى كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة كتلة المادة درجة مئوية واحدة . ووحداتها هى إما سعر لكل درجة حرارة  $(\text{Cal} / ^\circ\text{C})$  ، أو جول لكل درجة حرارة  $(\text{J} / ^\circ\text{C})$  .

ويتضح من التعريفات السابقة أن هناك علاقة بين السعة الحرارية لمادة والحرارة النوعية لها ، والعلاقة بينهما توضيحها المعادلة التالية :

$$\text{السعة الحرارية} = \text{الحرارة النوعية} \times \text{كتلة المادة} .$$

### السعة الحرارية الجزيئية (C) Molar Heat Capacity :

تجرى الحسابات الكيميائية غالباً على أساس الأوزان الجزيئية الجرامية ، ولذلك فإنه من الملائم استعمال السعة الحرارية الجزيئية ، وهى عبارة عن الحرارة النوعية مضروبة فى الوزن الجزيئى للمادة .

وتعرف السعة الحرارية الجزيئية بأنها كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جزئى جرامى واحد من المادة درجة مئوية مئوية ، عند درجة الحرارة المعطاة . ووحدة السعة الحرارية الجزيئية هى (سعر / جزئى جرامى . درجة) .

ويمكن التعبير عن السعة الحرارية رياضياً ، كما يلى :

$$C = \frac{q}{dT} \quad \dots\dots\dots (3)$$

ومنها ، فإن

$$q = C dT \quad \dots\dots\dots (4)$$

حيث يمكن حساب كمية الحرارة الممتصة "q" عند ارتفاع درجة حرارة كتلة من مادة ما ، بين درجة حرارة ابتدائية "t<sub>1</sub>" ، ودرجة حرارة نهائية "t<sub>2</sub>" ، باستخدام معادلة السعة الحرارية السابقة باعتبار أن :

$$q = \bar{C} \times m \times (t_2 - t_1) \quad \dots\dots\dots (5)$$

مقدار الارتفاع      كتلة المادة      الحرارة النوعية      كمية الحرارة  
فى درجة الحرارة      للمادة      الممتصة

وهذه المعادلة هى الأساس الذى بنيت عليه فكرة قياس كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة من التفاعلات الكيميائية ، باستخدام جهاز خاص يعرف باسم المسعر "Calorimeter" .

### المسعر الحرارى "Calorimeter" :

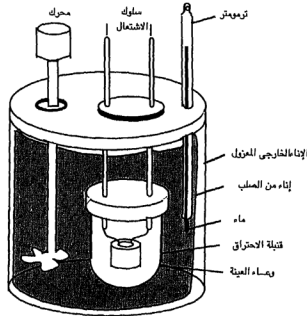
هو جهاز يستخدم لقياس التغيرات الحرارية (كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة) المصاحبة للتفاعلات الكيميائية .

## الكيمياء الحرارية

شرح جهاز لقياس التغيرات الحرارية في التفاعلات الكيميائية. ويتحدد نوع المسعر الحرارى المطلوب استخدامه تبعاً لنوع التفاعل الكيميائى المدروس ؛ بمعنى ما إذا كان التفاعل يتم عند ضغط ثابت أم يتم عند حجم ثابت . فمثلاً ، نجد أن مسعر القنبلة يستخدم لقياس الحرارة المنطلقة فى أثناء عمليات الاحتراق .

ويتكون المسعر الحرارى عادة - كما هو موضح بالشكل (1-4) - من إناء خارجى معزول حرارياً جيداً ؛ حتى يمنع تسرب الحرارة من داخل أو خارج هذا الإناء . وتوضع فى هذا الإناء الخارجى كتلة معلومة من الماء ؛ حيث يغمر به الوعاء الذى سيتم به التفاعل .

ويتم إجراء التفاعل باستخدام كميات معروفة من المواد المتفاعلة ، حيث ترتفع درجة حرارة المسعر ومحتوياته من الماء نتيجة انطلاق الحرارة من التفاعل الكيميائى . ويمكن حساب كمية الحرارة المنطلقة من التفاعل بقياس الارتفاع فى درجة الحرارة والسعة الحرارية للمسعر ومحتوياته من الماء .



شكل (1 - 4) المسعر الحرارى (Bomb Calorimeter)

طريقة قياس الحرارة المنطلقة فى تفاعل احتراق عينة باستخدام مسعر القنبلة ؛  
والترجيبة التالية توضح طريقة تعيين وحساب الحرارة المنطلقة فى تفاعل كيميائى (احتراق مادة ،  
مثلاً) :

### خطوات التجربة

- 1 - توزن كمية قليلة من المادة المراد قياس حرارة احتراقها ، وتوضع فى المسعر الذى يملأ بغاز الأكسجين تحت ضغط عالٍ .
- 2 - يغير المسعر فى كمية معلومة من الماء التى توضع فى وعاء معزول عزلاً تاماً ، ويستخدم مقلب (Stirrer) لجعل درجة حرارة الماء متجانسة وتعين درجة الحرارة الابتدائية للعينه "  $t_1$  " .
- 3 - تبدأ عملية الاحتراق بالتسخين الكهربى للمادة (سلك كهربى مغموس فى المادة).
- 4 - الحرارة المنطلقة من الاحتراق تؤخذ بالمسعر ومشتملاته ، وتسبب زيادة فى درجة الحرارة ، وتصبح درجة الحرارة النهائية هى "  $t_2$  " .
- 5 - يمتص الماء والمسعر الحرارة المنطلقة ، وتكون السعة الحرارية الكلية للمسعر ومشتملاته هى  $(C_{total})$  ، وتحسب كما يلى :

$$C_{total} = C_{H_2O} + C_{Calorimeter} \quad \dots\dots\dots (6)$$

السعة الحرارية للمسعر      السعة الحرارية للماء      السعة الحرارية الكلية

$C_{H_2O}$  السعة الحرارية للماء ، تحسب من كتلة الماء المستخدم والحرارة النوعية للماء ،  
 $C_{Calorimeter}$  السعة الحرارية للمسعر ، تحدد بالتجربة ، وتتضمن الطريقة قياس الزيادة فى حرارة المسعر بعد استخدام كمية حرارة معروفة لتسخينه . والحرارة المستخدمة لهذا الغرض تأتى إما من تفاعل تنطلق منه كمية حرارة معروفة فى المسعر ، أو باستخدام كمية من الطاقة الكهربائية المقاسة لتسخينه .

- 6 - كمية الحرارة المنطلقة فى التجربة (q) تحسب من السعة الحرارية الكلية  $(C_{total})$  ، ومن الزيادة فى درجة الحرارة  $(t_2 - t_1)$  ، باستخدام المعادلة التالية :

$$q = (C_{total}) (t_2 - t_1) \quad \dots\dots\dots (7)$$

مثال (1) :

أجرى تفاعل كيميائى فى مسعر حرارى ، يحتوى على 1.2 Kgm من الماء ، فارتفعت درجة الحرارة من  $20^\circ\text{C}$  إلى  $25^\circ\text{C}$  ، علماً بأن السعة الحرارية للمسعر هى  $2.21 \text{ KJ} / ^\circ\text{C}$  ، والحرارة النوعية للماء هى  $4.18 \text{ J} / \text{gm}^\circ\text{C}$  .

احسب كمية الحرارة المنطلقة من هذا التفاعل .

الحل :

$$\begin{aligned} \text{كتلة الماء} \times \text{الحرارة النوعية} &= C_{H_2O} \text{ السعة الحرارية للماء} \\ &= 4.18 \times 1200 \\ &= 5016 \text{ J} / ^\circ\text{C} \end{aligned}$$



$$= 5.016 \text{ KJ} / ^\circ\text{C}$$

$$C_{\text{Calorimeter}} = 2.21 \text{ KJ} / ^\circ\text{C} \quad \text{السعة الحرارية للمسعر}$$

$$(C_{\text{total}}) = C_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{Calorimeter}} \quad \text{السعة الحرارية الكلية}$$

$$C_{\text{total}} = 5.016 + 2.21 = 7.226 \text{ KJ} / ^\circ\text{C}$$

وبالتالى ، يمكن حساب كمية الحرارة المنطلقة "q" من العلاقة :

$$q = C_{\text{total}} (t_2 - t_1)$$

$$q = 7.226 (25 - 20)$$

$$q = 7.226 \times 5$$

$$q = 36.130 \text{ KJ} .$$

مثال (2) :

يستخدم مسعر القنبلة لقياس الحرارة المنطلقة من احتراق الجلوكوز ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) ، فإذا وضعت (3 gm) من الجلوكوز فى المسعر المملوء بالأكسجين تحت ضغط ، والذي يحتوى (1.5 kgm) من الماء ، وكانت درجة الحرارة الابتدائية هي ( $19^\circ\text{C}$ ) .

احترق الخليط المتفاعل بالتسخين الكهربى بالسلك . وسبب التفاعل زيادة فى درجة حرارة المسعر ومشتملته إلى ( $25.5^\circ\text{C}$ ) ، علماً بأن السعة الحرارية للمسعر هي ( $2.21 \text{ KJ} / ^\circ\text{C}$ ) .

احسب كمية الحرارة المنطلقة عند حرق مول واحد من الجلوكوز (الحرارة النوعية للماء هي  $4.18 \text{ J} / \text{gm}^\circ\text{C}$ ) .

الحل :

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = \text{كتلة الماء} \times \text{الحرارة النوعية}$$

$$= 4.18 \times 1500$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 6.270 \text{ KJ} / ^\circ\text{C}$$

$$C_{\text{total}} = C_{\text{H}_2\text{O}} + C_{\text{Calorimeter}}$$

$$= 6.27 + 2.21$$

$$C_{\text{total}} = 8.48 \text{ KJ} / ^\circ\text{C}$$

$$q = C_{\text{total}} (t_2 - t_1)$$

$$= 8.48 (25.5 - 19.0)$$

$$= 8.48 \times 6.5$$

$$q = 55.12 \text{ KJ}$$

أى إن كمية الحرارة المنطلقة عن حرق (3 gm) من الجلوكوز هي (55.12 KJ) ، وبالتالي فإن كمية الحرارة المنطلقة من حرق مول واحد من الجلوكوز (X) ، أى ما يعادل (180 gm) ، يمكن حسابه على النحو التالى :

$$\begin{array}{lcl} 3 \text{ gm} & \longrightarrow & 55.12 \text{ KJ} \\ 180 \text{ gm} & \longrightarrow & X \text{ KJ} \end{array}$$

$$\therefore X = \frac{180 \times 55.12}{3} = 65 \times 55.12 = 3307.20 \text{ KJ}$$

$$= 3.31 \times 10^{-10} \text{ KJ}$$

وبذلك تكون كمية الحرارة المنطلقة عن حرق مول واحد من الجلوكون هي  $(3.31 \times 10^{-10})$  كيلو جول .

### حرارة التفاعل والمحتوى الحرارى

كمية الحرارة المصاحبة للتفاعل الكيميائى ، والتي درسنا كيفية تعيينها وحسابها فى الجزء السابق ، يمكن أن تنتج عن تفاعل يتم فى إناء مغلق ؛ بمعنى أن يبقى الحجم ثابتاً طوال فترة التفاعل ؛ حيث لا يكون هناك مجال لعمل أى شغل ؛ أى إن  $(w=0)$  . ويرمز للتغير الحرارى المصاحب للتفاعلات ، التى تتم عند حجم ثابت بالرمز " $q_v$ " وهى تساوى مقدار التغير فى الطاقة الداخلية لمحتويات التفاعل ؛ أى إن :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = q_v \quad \dots (8)$$

كذلك ، يمكن أن ينتج هذا التغير الحرارى عن تفاعل يتم فى أنية مفتوحة ، معرضة للضغط الجوى ، بمعنى أن يبقى الضغط ثابتاً طوال فترة التفاعل ، ويرمز للتغير الحرارى فى هذه الحالة بالرمز " $q_p$ " .

والحرارة الممتصة أو المنطلقة من تفاعلات كيميائية تجرى تحت ضغط ثابت ، يمكن إرجاعها إلى التغير فيما يسمى بالمحتوى الحرارى أو الإنثالپى (Enthalpy) ، ويرمز له بالرمز " $H$ " . وكل مادة نقية لها إنثالپى محدد عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة ، ولذلك فى أى تفاعل كيميائى يمكن التعبير عن التغير فى المحتوى الحرارى " $\Delta H$ " ، عن طريق الفرق بين المحتوى الحرارى للمواد الناتجة (H products) والمحتوى الحرارى للمواد المتفاعلة (H reactants) ، طبقاً للمعادلة :

$$\Delta H = H \text{ products} - H \text{ reactants} = H \text{ reactants} \quad \dots (9)$$

والحرارة المنطلقة أو الممتصة فى أى تفاعل يجرى تحت ضغط ثابت ، ما هى إلا الفرق بين مجموع المحتوى الحرارى للنواتج ومجموع المحتوى الحرارى للمتفاعلات ، أى إن :

$$\Delta H = H_2 - H_1 = q_p \quad \dots (10)$$

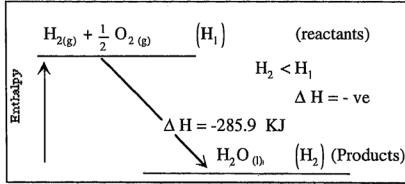
حيث " $H_1$ " : الإنثالپى للمواد المتفاعلة ، " $H_2$ " : الإنثالپى للمواد الناتجة .

وتسمى التفاعلات التى تنطلق منها حرارة بالتفاعلات الطاردة للحرارة ، وتسمى التفاعلات التى تمتص حرارة بالتفاعلات الماصة للحرارة .

وفى حالة التفاعلات التى تنطلق منها حرارة ، يكون المحتوى الحرارى (الإنثالپى) للنواتج أقل من المحتوى الحرارى للمتفاعلات ، وبالتالي تكون " $\Delta E$ " ذات قيمة سالبة ، كما واضح من الشكل (5-1) .

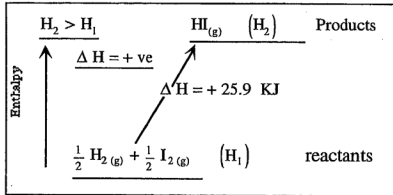
وفى حالة التفاعلات التى تمتص حرارة ، يكون المحتوى الحرارى للنواتج أكبر من المحتوى الحرارى للمتفاعلات ، وبالتالي تكون " $\Delta E$ " ذات قيمة موجبة . وفى هذه الحالة ، ولانتقال من المتفاعلات إلى النواتج

لا بد من إضافة حرارة إلى المتفاعلات ، كما هو واضح من الشكل (2-5) .



شكل (2-4) : رسم توضيحي لإنتالبي التفاعل الطارد للحرارة

$$(\Delta H = -ve \text{ \& } H_2 < H_1)$$



شكل (3-4) : رسم توضيحي لإنتالبي التفاعل الماص للحرارة

$$(\Delta H = +ve \text{ \& } H_2 > H_1)$$

#### الظروف القياسية Standard Condition :

يتم - عادة - قياس التغير في الإنتالبي ( $\Delta H$ ) عند الظروف القياسية من الضغط ودرجة الحرارة . والظروف القياسية هي عندما تكون درجة الحرارة ( $0^\circ\text{C}$ ) أى الصفر المئوى ، وعند ضغط يعادل ضغطاً جويّاً واحداً ؛ أى إن ( $p = 1 \text{ atm.}$ ) . (الإنتالبي لأى عنصر فى حالته القياسية يساوى الصفر) .

#### حرارة التفاعل (Heat of reaction) :

تعرف حرارة التفاعل بأنها «كمية الحرارة الممتصة أو المنبغثة» ، عندما يتفاعل جزئ جرامى واحد من مادة مع جزئ جرامى واحد من مادة أخرى ، من مواد تحدها معادلة التفاعل .

أو هي «التغير في الإنثالبي  $\Delta H$ » عندما يتفاعل جزئ جرامى من مادة مع جزئ جرامى من مادة أخرى ، من مواد ، تحددها معادلة التفاعل .  
وقد يكون هذا التغير الحرارى مصاحباً لعملية تكوين مادة من عناصرها الأولية، وفى هذه الحالة يسمى ذلك التغير الحرارى «حرارة التكوين» . أو يكون هذا التغير الحرارى مصاحباً لعملية احتراق مادة ما فيسمى «حرارة الاحتراق» ، أو يكون مصاحباً لعملية تعادل بين حمض وقاعدة ، فيسمى «حرارة تعادل» ، .... وهكذا .

### أنواع حرارات التفاعل

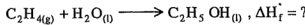
#### حرارة التكوين Heat of Formation :

تعرف حرارة التكوين بأنها «التغير في الإنثالبي  $(\Delta H_f)$ » ، عندما يتكون جزئ جرامى واحد (مول واحد) من المادة من عناصرها الأولية فى حالاتها القياسية . والمقصود بالحالة القياسية هى عندما تكون درجة الحرارة هى  $(0^\circ\text{C})$  ، والضغط يساوى  $(1 \text{ atm})$  .  
والإنثالبي لى عنصر فى حالته القياسية يساوى الصفر ، و  $\Delta H_f^\circ$  تعنى حرارة التكوين القياسية .  
وباستخدام حرارات التكوين للمركبات المختلفة ، يمكن حساب حرارة التفاعل الكيميائى الذى يحتوى على هذه المركبات كنواتج أو متفاعلات ، مع الأخذ فى الاعتبار أن حرارة تكوين العنصر فى حالته القياسية تساوى الصفر . (وذلك لأنه بمفهوم حرارة التكوين ، فإنها تعنى تكوين العنصر من نفسه) .  
وعلى العموم ، فإن قيمة  $\Delta H_f^\circ$  للتفاعل نحصل عليها بطرح إنثالبيات التكوين القياسية للمتفاعلات من إنثالبيات التكوين القياسية للناتج ؛ أى إن:

$$\Delta H_f^\circ = \sum \Delta H_{f(\text{Products})}^\circ - \sum \Delta H_{f(\text{reactants})}^\circ \quad \dots (11)$$

مثال (3) :

احسب حرارة تكوين الكحول الإيثيلى  $(\text{C}_2\text{H}_5 \text{ OH})$  من الإيثيلين والماء عند  $25^\circ\text{C}$  من معرفة حرارة تكوين كل من المواد المتفاعلة والناتجة طبقاً للمعادلة التالية :



$$\Delta H_f^\circ \quad 12.5 \text{ K Cal} . \quad - 68.3 \text{ K Cal} . \quad - 66.4 \text{ K cal}$$

الحل :

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= \sum \Delta H_{f(\text{Products})}^\circ - \sum \Delta H_{f(\text{reactants})}^\circ \\ \Delta H_f^\circ &= \left[ \Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_5 \text{ OH})_l}^\circ \right] - \left[ \Delta H_{f(\text{C}_2\text{H}_4)_g}^\circ + \Delta H_{f(\text{H}_2\text{O})_l}^\circ \right] \\ &= - 66.4 - [12.5 + (- 68.3)] \\ &= - 66.4 - (12.5 - 68.3) \\ &= - 66.4 - (-55.8) \\ &= - 124 - \end{aligned}$$

$$= -66.4 + 55.8$$

$$\Delta H_f^\circ = 10.6 \text{ K} \cdot \text{cal}.$$

مثال (4) :

احسب إنتالبي التفاعل التالى ( $\Delta H^\circ$ ) من معرفة حرارة تكوين المواد المشتركة فى التفاعل :



$$\Delta H_f^\circ - 196.5 \text{ K cal} - 26.4 \text{ K cal} \quad 0 \quad -94.1 \text{ K cal}.$$

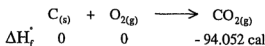
الحل :

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= \sum \Delta H_{f(\text{Products})}^\circ - \sum \Delta H_{f(\text{reactants})}^\circ \\ &= \left[ \Delta H_{f(\text{Fe})}^\circ + \Delta H_{f(\text{CO}_2)}^\circ \right] - \left[ \Delta H_{f(\text{Fe}_2\text{O}_3)}^\circ + \Delta H_{f(\text{CO})}^\circ \right] \\ &= \left[ (2 \times 0) + (3 \times -94.1) \right] - \left[ (-196.5) + (3 \times -26.4) \right] \\ &= \left[ 0 + (-282.3) \right] - \left[ -196.5 + (-79.2) \right] \\ &= (0 - 282.3) - (-196.5 - 79.2) \\ &= -282.3 - (-275.7) \\ &= -282.3 + 275.7 \\ \Delta H_f^\circ &= -6.6 \text{ K cal} . \end{aligned}$$

مثال (5) :

احسب التغير الحرارى ( $\Delta H_f^\circ$ ) للتفاعل التالى من معرفة حرارة تكوين كل من المواد المتفاعلة والمواد

الناتجة ، طبقاً للمعادلة :



الحل :

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ &= \sum \Delta H_{f(\text{Products})}^\circ - \sum \Delta H_{f(\text{reactants})}^\circ \\ &= \left[ \Delta H_{f(\text{CO}_2)}^\circ \right] - \left[ \Delta H_{f(\text{C})}^\circ + \Delta H_{f(\text{O}_2)}^\circ \right] \\ &= (-94.052) - (0 + 0) \\ \Delta H_f^\circ &= -94.052 \text{ cal} . \end{aligned}$$

$$\Delta H_f^\circ = \Delta H_{f(\text{CO}_2)}^\circ$$

أى إن التغير فى الإنتالبي (التغير الحرارى) ، الذى يصاحب تكوين غاز ثانى أكسيد الكربون من عناصره الأولية ، يساوى حرارة تكوين غاز ثانى أكسيد الكربون .

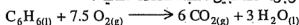
### حرارة الاحتراق Heat of Combustion :

تعرف حرارة احتراق مادة ما بأنها التغير الحرارى (التغير فى الإنتالپى) ، الذى يصاحب حرق جزئى جرامى واحد من تلك المادة حرقاً تاماً فى وجود الأكسجين .

ومن المعلوم أن جميع المركبات العضوية (الهيدروكربونية) تحترق حرقاً تاماً فى وجود الأكسجين لتعطى ثانى أكسيد الكربون والماء . فمثلاً ، يحترق سائل البنزين حرقاً تاماً فى وجود الأكسجين ، ويتكون غاز ثانى أكسيد الكربون والماء ، ويصاحب احتراق البنزين انطلاق كمية من الحرارة ، تعرف بحرارة احتراق البنزين .

مثال (6) :

سائل البنزين يحترق فى وجود الأكسجين ، طبقاً للمعادلة التالية :



فإذا كانت الحرارة المتصاعدة عند (300°K) وعند ثبوت الحجم هى 782.5 Cal .

احسب الحرارة المتصاعدة إذا حدث التفاعل عند ضغط ثابت ، علماً بأن :

$$(R = 1.987 \text{ l . atm / } ^\circ\text{K . mol})$$

الحل :

$$\Delta E = - 782.5 \text{ cal , } T = 300^\circ\text{K , } R = 1.987$$

$$\Delta n = 6 - 7.5 = - 1.5$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g RT$$

$$\Delta H = - 782.5 + (-1.5) (1.987) (300)$$

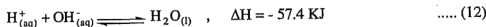
$$\Delta H = - 782.5 - 891.0$$

$$\Delta H = - 1673.5 \text{ cal .}$$

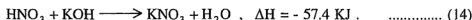
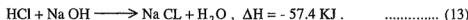
### حرارة التعادل Heat of Neutralization :

هى التغير الحرارى (التغير فى الإنتالپى) الناتج ، عندما يتعادل جرام مكافئ من حمض مع جرام مكافئ من قاعدة فى المحاليل المخففة . والمقصود بالمحاليل المخففة هى تلك المحاليل التى تحتوى على كمية كبيرة من الماء ، حيث تكون المواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل ثابتة التفكك ، ومحصلة التفاعل هى ببساطة عملية تكوين الماء غير المتفكك .

ومن الثابت أن قيم حرارة التعادل للأحماض والقواعد القوية واحدة وثابتة ، بغض النظر عن نوع الحمض القوى أو القاعدة القوية المستخدمة فى عملية التعادل \ وقيمة حرارة التعادل للأحماض والقواعد القوية تساوى (13.7 K. cal) - ، أو (57.4KJ) - . وقد أمكن ثبات قيمة حرارة التعادل للأحماض والقواعد القوية ، مهما اختلف نوعها ، على أساس أن التفاعل الحقيقى فى عملية التعادل هو اتحاد أيونات الهيدروجين ( $\text{H}^+$ ) وأيونات الهيدروكسيل ( $\text{OH}^-$ ) لتكوين الماء :



وعلى ذلك نجد أن :



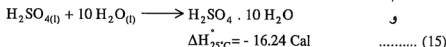
أما في حالة الأحماض والقواعد الضعيفة (غير تامة التفكك) ، فإن حرارة التعادل الناتجة سوف تختلف عن المقدار (57.4 KJ -) ؛ لأن التفاعل سوف يشتمل على عملية تفكك الحمض الضعيف أو القاعدة الضعيفة (تفاعل ماص للحرارة) ، وعملية تكوين الماء من أيونات  $(\text{H}^+)$  و  $(\text{OH}^-)$  (تفاعل طارد للحرارة) ، وتكون حرارة التعادل في هذه الحالة ، هي محصلة العمليتين السابقتين . وبالتالي فإن حرارة التعادل في حالة الأحماض والقواعد الضعيفة سوف تتوقف على نوع الحمض أو القاعدة الضعيفة .

### حرارة الإذابة Heat of Solution

هي التغير في الإنثالبي (كمية الحرارة الممتصة أو المنبعثة) الناتج عند إذابة واحد مول (جزئ جرامى واحد) من المادة المذابة (solute) في كمية وفيرة من المذيب (solvent) ، حيث لا يحدث أى تغير في حرارة المحلول عند تخفيفه.

وعند إذابة مادة ما في مذيب معين ، فإنه يحدث تغير حرارى ، بمعنى أنه يصاحب عملية الإذابة إما امتصاص حرارة وإما انطلاق حرارة . ومن الثابت أن حرارة إذابة كلوريد الأمونيوم موجبة ؛ أى إنه يذوب في الماء مع امتصاص حرارة . ويمكن ملاحظة ذلك عملياً ، من برودة الإناء الذى تتم فيه عملية الإذابة ، بينما نجد أن حرارة إذابة هيدروكسيد الصوديوم سالبة ، أى إنها تذوب في الماء مع إطلاق حرارة نشعر بها من خلال سخونة الإناء الذى تتم به عملية الإذابة .

وتعتمد قيمة التغير الحرارى - عند درجة حرارة وضغط معينين - على كمية المذيب الذى تحدث فيه الإذابة . ولذلك يلزم تحديد عدد مولات المذيب لكل مول من المذاب ، عند الإشارة إلى حرارة الإذابة :

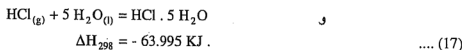


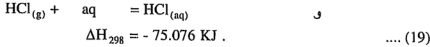
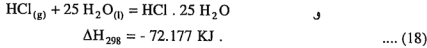
وتعتبر حرارة الإذابة هي التغير الحرارى الناشئ عن إضافة كمية معينة من مذاب نقى إلى كمية معينة من مذيب ، عند ظروف من درجة الحرارة والضغط الثابتين.

ويمكن أن تمثل عملية الإذابة بالمعادلة التالية :



والرمز "aq" يمثل المذيب ، وهو هنا الماء و "n" هي عدد مولات المذيب، علماً بأن كمية الحرارة المنطلقة تعتمد على قيمة "n" كما هو موضح في المعادلات التالية :





وفى كل حالة - من الحالات الثلاث السابقة - فإن الحرارة المنطلقة لكل مول من المذيب هى حرارة الإذابة الصحيحة عند هذه الظروف . والقيمة الأخيرة هى عبارة عن الحرارة الكلية المنطلقة من عملية الإذابة ، والمقطع "aq" تمثل محلولاً مائياً مخففاً لدرجة أن أى تخفيف آخر لا ينتج عنه تأثيرات حرارية ، وتسمى قيمة " $\Delta H$ " الناتجة بحرارة الإذابة الحقيقية لحمض HCl .

### العمليات التي تصاحب عملية الإذابة

عند إذابة مذاب ما فى مذيب معين ، فإنه تحدث عمليتان ، وهما :

#### العملية الأولى : وهى عملية ماصة للحرارة .

وهى العملية التي تصاحب تكسير هيكل البلورة المذابة إلى أيونات منفردة فى المحلول (بالنسبة للمركب الأيونى) ، أو إلى جسيمات دقيقة (بالنسبة للمواد العضوية غير المتأينة ، مثل : السكر أو اليوريا) .

#### العملية الثانية : وهى غالباً عملية طاردة للحرارة .

وهى عملية تحدث بعد تكسير البلورات ، وهى تنتج عن تجاذب الأيونات الناتجة مع جزيئات المذيب ، وتسمى هذه العملية الهيدرة (hydration) أو الإماهة .

فعند إذابة مذاب ما فى مذيب معين يحدث تغير حرارى . ويتوالى إضافة زيادة من المذيب يحدث تغير حرارى ، ويسمى هذا التغير الحرارى لكل مول من المذاب بحرارة التخفيف عند التركيز المعين .

ويستمر التغير الحرارى الناتج عن استمرار التخفيف ، ولكنه يكون بدرجة أقل حتى نصل إلى تخفيف معين ، لا يحدث بعده تغير حرارى . ويسمى مجموع التغيرات الحرارية حتى الوصول إلى تخفيف لانهائى بحرارة الإذابة فى كمية لانهائية من المذيب ، وحينئذ يعبر عن المحلول بالرمز "aq" .

وعادة تقدر حرارة الإذابة عند تركيز معين ، ثم تقدر حرارة التخفيف حتى التركيزات الأخرى المطلوبة ، ثم يخطط رسم بيانى للعلاقة بين التخفيف والتغير الحرارى الناتج ، ويمر المنحنى البيانى الناتج حتى تخفيف لانهائى (التركيز = صفر) . وحينئذ ، نحصل على قيمة التغير الحرارى الكلى الناتج عن إذابة جزئى جرامى من المذاب فى كمية لانهائية من المذيب .

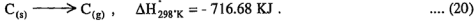
### أنواع أخرى من الحسرات

#### ١ - حرارة تكوين ذرات غازية

هى كمية الحرارة اللازمة للحصول على ذرة غازية من عنصر مستقل . وفى حالة المواد الصلبة ، فإن حرارة التذرية تساوى حرارة التسامى .



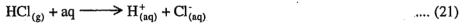
مثال ذلك : حرارة التذرية للكربون هي (716.68 KJ) : حيث إن :



## ٢ - حرارة تكوين الأيونات فى المحلول المائى

من الممكن حساب حرارة تكوين الأيونات فى المحاليل المائية ، وجدولة تلك القيم لاستخدامها فى حساب حرارة التفاعلات فى المحاليل المائية ، التى تشمل هذه الأيونات. ولكن هناك مشكلة تتمثل فى أننا لا نستطيع قياس حرارة تكوين الأيون المنفرد؛ لأنه طبقاً لقانون التعادل الكهربى ، لابد من وجود أيونين على الأقل فى أى تفاعل (تفكك) يشمل الأيونات .

فلو اعتبرنا مثلاً : تفاعل إذابة غاز كلوريد الهيدروجين فى الماء :



نلاحظ تكون أيونين ، وهما : "H<sup>+</sup>" و "Cl<sup>-</sup>" .

ولحل هذه المشكلة فلقد تم الاتفاق على اعتبار أن حرارة تكوين أيون الهيدروجين (H<sup>+</sup><sub>aq</sub>) تساوى الصفر .

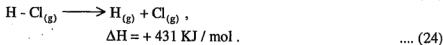
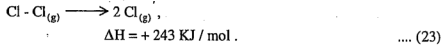
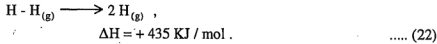
$$\Delta H_f^\circ (H^+_{aq}) = 0$$

وبالتالى يمكن حساب بقية حرارات التكوين للأيونات المختلفة ، على أساس أن حرارة تكوين H<sup>+</sup><sub>aq</sub>

تساوى الصفر .

## ٣ - طاقة الرابطة ( حرارة تكوين أو كسر الرابطة ) Bond energy

من المعروف أن الذرات تكون فيما بينها روابط لتكوين الجزيئات ، وتحتاج إلى طاقة لكسر تلك الروابط والحصول على الذرات (إثناء التفاعلات) . والطاقة اللازمة لكسر الرابطة هى ما نسميه بطاقة الرابطة . وتعرف طاقة الرابطة بأنها : «التغير فى الإنتالپى (ΔH) عند كسر مول واحد من الروابط فى الحالة الغازية : لإعطاء ذرات فى الحالة الغازية» .  
ومن أمثلة ذلك :



وجميع القيم السابقة هى قيم موجبة ؛ لأنها تمثل الطاقة التى يمتصها الجزيء لكسر الرابطة به . وكما هو واضح من القيم السابقة ، فإن الرابطة فى جزيء الهيدروجين هى أقوى الروابط ؛ لأنها تحتاج إلى قدر

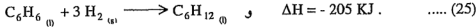
أكبر من الطاقة لكسرهما . وإذا كنا نحتاج إلى طاقة لكسر الرابطة ، فإنه من المؤكد انطلاق كمية مساوية من الطاقة عند تكوين رابطة بين الذرات (الغازية) .

وإذا كانت الروابط في النواتج أقوى منها في المتفاعلات ، فإن النواتج ستكون أكثر ثباتاً ، وأقل طاقة من المتفاعلات . وبالتالي تكون  $(\Delta H)$  سالبة ، ويكون التفاعل طارداً للحرارة ، والعكس صحيح .

#### ٤ - حرارة الهدرجة (Heat of hydrogenation) :

تعرف حرارة الهدرجة بأنها التغير في الإنثالبي المصاحب : لتحويل «مول» واحداً من مركب عضوي غير مشبع إلى مركب مشبع بإضافة الهيدروجين .

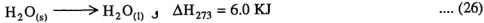
مثال ذلك ، عند هدرجة البنزين (السائل) بواسطة استخدام غاز الهيدروجين ، فإنه يتحول إلى الهكسان الطلي (المشبع) ويصاحب ذلك انطلاق كمية من الحرارة قدرها (205 KJ) . وتعرف كمية الحرارة المنطلقة في هذه الحالة بحرارة هدرجة البنزين ، طبقاً للمعادلة :



#### ٥ - حرارة الانصهار : $(\Delta H_{fus})$ Heat of Fusion :

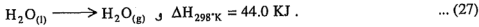
هي التغير في الإنثالبي الحادث ، عند تحول مول واحد من مادة صلبة إلى الحالة السائلة .

مثال ذلك حرارة انصهار مول واحد من الماء (الصلب) تعادل (6.0 KJ) .



#### ٦ - حرارة التبخير : $(\Delta H_{vap})$ Heat of Vaporization :

هي التغير الحراري المصاحب لتحويل مول واحد من مادة سائلة إلى الحالة البخارية ، عند درجة الحرارة والضغط المعنية . فعلى سبيل المثال ، تكون حرارة التبخير لكل مول من الماء عند (298°K) وضغط واحد جوى هي (44.0 KJ) :



#### ٧ - حرارة التسامي : $(\Delta H_{sub})$ Heat of Sublimation :

هي التغير الحراري المصاحب لتحويل مول واحد من مادة صلبة إلى الحالة البخارية (الغازية) مباشرة ، وهي تساوي مجموع حرارة الانصهار وحرارة التبخير المقاسة عند درجة الحرارة نفسها .



### العوامل التي تؤثر على حرارة التفاعل

يعتمد التغير الحراري المصاحب للتفاعل على نوع التفاعل ، والظروف التي يتم عندها ذلك التفاعل . وسوف نتناول بالتفصيل أهم العوامل التي تؤثر على حرارة التفاعل ، وهي :

### أ - الظروف التي يحدث عندها التفاعل (حجم ثابت أم ضغط ثابت)

ويقصد هنا بالظروف ما إذا كان التفاعل يحدث عند حجم ثابت أو ضغط ثابت ، وهذا العامل له أهمية كبيرة في حالة التفاعلات التي تشتمل على غازات .

ففي التجارب العملية التي تجري تحت ضغط ثابت ، إما أن يبقى النظام مفتوحاً للجو (معرضاً للضغط الجوي وهو ضغط ثابت) ، أو يحدث التفاعل في إناء يبقى عليه الضغط الخارجى ثابتاً . وفي حالة مثل هذه التفاعلات ، وبالإضافة إلى التغير في الطاقة الداخلية لمحتويات النظام ، فإنه يحدث أيضاً شغل نتيجة تمدد النظام أو انكماشه . وبالتالي ، فإن التغير الحرارى لتفاعل يتم عند ضغط ثابت يعزى للفرق في المحتوى الحرارى ( $\Delta H$ ) بين نواتج التفاعل والمواد المتفاعلة . بينما يعزى التغير الحرارى لتفاعل ، يتم عند حجم ثابت إلى الفرق بين مجموع الطاقات الداخلية لنواتج التفاعل ، ومجموع الطاقات الداخلية للمواد المتفاعلة .

وبما سبق ، فإن الحرارة عند حجم ثابت ( $\Delta E = q_v$ ) ، والحرارة عند ضغط ثابت ( $\Delta H = q_p$ ) ، تربطهما العلاقة :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \dots\dots (29)$$

$$\Delta H - \Delta E = P\Delta V \quad \dots\dots (30)$$

وبالنسبة للتفاعلات التي تشتمل على مواد صلبة أو سائلة فقط ، فإن التغير في الحجم الذي يصاحب تلك التفاعلات يكون عادة بسيطاً جداً لدرجة أنه يمكن إهماله ؛ أى إن  $\Delta V = 0$  (ما لم يكن الضغط كبيراً جداً) ، وحينئذ فإن :

$$\Delta H = \Delta E \quad \dots\dots (31)$$

أما بالنسبة للتفاعلات التي تشتمل على غازات ، فإنه في هذه الحالة يكون التغير في الحجم كبيراً ولا يمكن إهماله . ويمكن حينئذ حساب المقدار ( $\Delta H - \Delta E$ ) بفرض أن الغاز مثالى ، حيث يمكن استخدام العلاقة :

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n RT \quad \dots\dots (32)$$

حيث إن " $\Delta n$ " تمثل التغير في أعداد جزيئات المواد الناتجة والمواد المتفاعلة الموجودة في الحالة الغازية فقط .

فإذا كانت :

$$\Delta H > \Delta E \quad \Delta n = +ve \quad \text{؛ أى إن} \quad n_2 > n_1$$

$$\Delta H < \Delta E \quad \Delta n = -ve \quad \text{؛ أى إن} \quad n_2 < n_1$$

$$\Delta H = \Delta E \quad \Delta n = 0 \quad \text{؛ أى إن} \quad n_2 = n_1$$

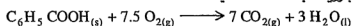
مثال (7) :

احسب حرارة احتراق حمض البنزويك عند حجم ثابت وعند  $25^{\circ}\text{C}$  ، إذا كانت حرارة احتراقه عند ضغط ثابت هي  $(-771.4 \text{ cal})$  ، علماً بأن :

$$R = 1.987 \text{ L. atm / }^{\circ}\text{K mol .}$$

الحل :

يحترق حمض البنزويك طبقاً للمعادلة التالية :



$$\Delta E = ? , \Delta H = -771.4 \text{ cal} , T = 25 + 273 = 298^{\circ}\text{K} ,$$

$$R = 1.987$$

$$\Delta n_g = 7 - 7.5 = -0.5$$

$$\Delta H = \Delta E + \Delta n_g RT$$

$$\Delta E = \Delta H - \Delta n_g RT$$

$$\Delta E = -771.4 - (-0.5) (1.987) (298)$$

$$\Delta E = -771.4 + 295.02$$

$$\Delta E = -476.38 \text{ cal .}$$

ويلاحظ أن الحرارة المنطلقة عند ضغط ثابت أكبر من تلك المنطلقة عند حجم ثابت ؛ لأنه عند ضغط ثابت ينقص الحجم ؛ أى إنه يحدث شغل على النظام ، وهذا الشغل قدره  $(295.02 \text{ cal})$  ، وهو يمثل قيمة الفرق في كميتي الحرارة عند ضغط ثابت وحجم ثابت .

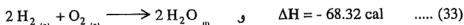
ب - كمية المواد المتفاعلة

تتناسب حرارة التفاعل (المتصة أو المنبعثة) تناسباً طردياً مع كميات المواد المتفاعلة ؛ فكلما زادت أو تضاعفت كميات المواد المتفاعلة ، زادت أو تضاعفت كميات الحرارة المتصة أو المنطلقة من التفاعل .

ويمكن توضيح ذلك كما يلي :

عند احتراق  $(2 \text{ mol})$  من الهيدروجين ، فإنه تنطلق كمية حرارة ، قدرها  $(68.32 \text{ cal})$  ، طبقاً

للمعادلة التالية :



أما عند احتراق  $(4 \text{ mol})$  من الهيدروجين (ضعف الكمية السابقة) ، فإنه تنطلق كمية حرارة ، قدرها  $136.64 \text{ cal}$  :



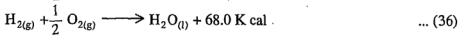
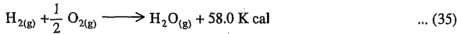
أى إن كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق (4 mol) من الهيدروجين تكون ضعف كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق (2 mol) من الهيدروجين . وهذا يؤكد أن حرارة التفاعل تتوقف على كميات المواد المتفاعلة .

### ج - الحالة الفيزيائية لكل من المواد المتفاعلة والناتجة

لقد وجد أن الحالة الفيزيائية للمادة سواء كانت متفاعلة أو ناتجة لها تأثير كبير على التغير الحرارى الحادث والمصاحب للتفاعل .

ويمكن توضيح ذلك بالمثال التالى :

عند تفاعل غاز الأكسجين وغاز الهيدروجين لتكوين الماء فى الحالة السائلة، تتصاعد كمية من الحرارة أكبر من تلك المنطلقة عند تكوين الماء فى الحالة الغازية، كما يتضح من المعادلات التالية :



حيث استهلك الفرق بينهما فى تحويل الماء المتكون من حالته السائلة إلى الحالة الغازية .

وكذلك ، تختلف حرارة احتراق الكبريت المعنى عن حرارة احتراق الكبريت المنشورى ، والفرق بينهما عبارة عن حرارة تحويل الكبريت المعنى إلى المنشورى، أو العكس .

### د - الحرارة النوعية للمواد أو السعة الحرارية

لا يقتصر امتصاص الحرارة على التغيرات الفيزيائية والكيميائية فقط ، بل فى رفع درجات الحرارة أيضاً .

وكما ذكرنا سابقاً .. فإن الحرارة النوعية لمادة تعرف بأنها : «كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جرام واحد من المادة درجة مئوية واحدة» . وحيث إن الحسابات الكيميائية تجرى غالباً على أساس الأوزان الجزيئية الجرامية ، فمن الملائم استعمال السعة الحرارية الجزيئية ، وهى عبارة عن الحرارة النوعية ، مضروبة فى الوزن الجزيئى للمادة . وتعرف السعة الحرارية الجزيئية بأنها : «كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة جزئى جرامى واحد من المادة درجة مئوية واحدة عند درجة الحرارة المعطاة» . ووحدة السعة الحرارية هى (سعر/ جزئى جرامى . درجة) .

ويمكن التعبير رياضياً عن السعة الحرارية ، كما يلى :

$$C = \frac{q}{dT} \quad \dots (37)$$

ويمكن تعيين السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت أو عند ضغط ثابت . فإذا سخنت مادة ما تحت ظروف يبطل عندها حجمها ثابتاً ، فإن السعة الحرارية الجزيئية عند حجم ثابت "C<sub>v</sub>" يمكن التعبير عنها رياضياً كما يلى :

$$C_v = \frac{q_v}{dT} = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \frac{\Delta E}{dT} \quad \text{..... (38)}$$

أما السعة الحرارية عند ضغط ثابت "C<sub>p</sub>" ، فهي تساوى :

$$C_p = \frac{q_p}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{dT} \quad \text{..... (39)}$$

ولا تحوى السعة الحرارية عند الحجم الثابت "C<sub>v</sub>" إلا الحرارة الممتصة فى زيادة الطاقة الداخلية . أما السعة الحرارية عند الضغط الثابت "C<sub>p</sub>" فهي أكبر من "C<sub>v</sub>" ؛ لأنها تحوى زيادة إلى هذه الحرارة مقدار الشغل المبذول فى التمدد. وبالتالي فإن السعة الحرارية عند ضغط ثابت "C<sub>p</sub>" أكبر من السعة الحرارية عند حجم ثابت "C<sub>v</sub>" ، بمقدار كمية الشغل المبذول فى التمدد عندما ترتفع درجة الحرارة بمقدار درجة مئوية واحدة . وبعبارة أخرى ، فإنه عند ضغط ثابت ، يلزم لرفع درجة حرارة كتلة معينة من المادة ، كمية من الحرارة أكبر من تلك التى تلزم عند حجم ثابت .

وبالنسبة لمول واحد من غاز ، نجد أن :

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad \text{..... (40)}$$

وبالقسمة على ΔT ، فإن المعادلة السابقة تصبح :

$$\frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{\Delta E}{\Delta T} + \frac{P\Delta V}{\Delta T} \quad \text{..... (41)}$$

$$\frac{\Delta E}{\Delta T} = C_v \quad \text{، وإن} \quad \frac{\Delta H}{\Delta T} = C_p$$

فإن المعادلة السابقة تؤول إلى :

$$C_p = C_v + \frac{P\Delta V}{\Delta T} \quad \text{.... (42)}$$

ومن قوانين الغازات المثالية ، فإنه للمول الواحد :

$$P\Delta V = R\Delta T \quad \text{.... (43)}$$

$$\frac{P\Delta V}{\Delta T} = R \quad \text{.... (44)}$$

$$C_p = C_v + R \quad \text{.... (45)}$$

أو

$$C_p - C_v = R \quad \text{.... (46)}$$

أى إن السعة الحرارية لمول واحد من غاز مثالى عند ضغط ثابت تكون أكبر من قيمة السعة الحرارية له ، عند حجم ثابت بمقدار (R) ؛ أى بمقدار (1.987 cal).

وعلاوة على ذلك .. فإن الشغل "W" الذى يبذله مول واحد من غاز ، عندما يتمدد من حجم "V<sub>1</sub>" إلى حجم "V<sub>2</sub>" عند ضغط ثابت ، وعندما ترتفع الحرارة من T<sub>1</sub> إلى T<sub>2</sub> ، فإن الشغل "W" يتحدد من العلاقة :

$$W = P\Delta V = p (V_2 - V_1) \quad \dots (47)$$

أو

$$W = R\Delta T = R (T_2 - T_1) \quad \dots (48)$$

وعند رفع درجة الحرارة بمقدار درجة مئوية واحدة ، فإن T<sub>2</sub> - T<sub>1</sub> = 1 ، وبذلك، فإن :

$$W = R = 1.987 \text{ Cal.}$$

ويرمز للنسبة C<sub>p</sub> / C<sub>v</sub> بالرمز "γ" ؛ أى إن :

$$\gamma = C_p / C_v \quad \dots (49)$$

وبحيث إن "C<sub>v</sub>" للغازات أحادية الذرية تساوى 2.98 .

وبحيث إن

$$C_p = C_v + R \quad \dots (50)$$

$$C_p = 2.980 + 1.987$$

$$C_p = 4.967$$

وبالتالى ، فإن :

$$\gamma = C_p / C_v = 4.967 / 2.98 \quad \dots (51)$$

$$\gamma = 1.67 \quad \dots (52)$$

ولقد وجد عملياً أنه بالنسبة للغازات أحادية الذرية ( الغازات الخاملة ) ، أن :

$$\gamma = 1.67$$

هـ - تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل (معادلة كيرشوف) :

. Kirchoff's equation

يمكن إجراء تفاعل ، تتحول فيه المواد المتفاعلة عند درجة حرارة T<sub>2</sub> فى الحالة : A → B ،

يلجأ طريقتين :

الطريق الأول : (Path I)

تسخن المواد المتفاعلة من درجة حرارة T<sub>1</sub> إلى T<sub>2</sub> ، ثم تخطط المواد المتفاعلة عند درجة الحرارة :

للتفاعل وتعطى نواتج التفاعل عند هذه الدرجة T<sub>2</sub> .

وحينئذ .. فإن قيمة التغير في المحتوى الحرارى " $\Delta H$ " - فى اتجاه الطريق الأول - تساوى كمية الحرارة التى اكتسبتها المواد المتفاعلة ، بالإضافة إلى التغير فى المحتوى الحرارى " $H_2$ " ؛ نتيجة تفاعل تلك المواد مع بعضها .

وبالتالى فإن :

$$\Delta H (\text{Path I}) = C_p (\text{reactants}) (T_2 - T_1) + \Delta H_2 \quad \dots (53)$$

#### الطريق الثانى : Path II :

يسمح للمواد المتفاعلة بأن تتفاعل ، وهى عند درجة الحرارة  $T_1$  ، فيحدث تغير حرارى قدره " $\Delta H_1$ " ، ثم بعد ذلك تسخن المواد الناتجة من التفاعل من درجة الحرارة  $T_1$  إلى  $T_2$  ، فتكتسب المواد الناتجة كمية من الحرارة قدرها  $C_p (\text{Products}) (T_2 - T_1)$  .  
وبالتالى ، يكون التغير الكلى فى المحتوى الحرارى (الإنتالى) بهذا الطريق هو :

$$\Delta H (\text{Path II}) = \Delta H_1 + C_p (\text{Product}) (T_2 - T_1) \quad \dots (54)$$

وطبقاً لقانون بقاء الطاقة ، وكذلك قانون هيس للحصول الحرارى الثابت ، فلا بد أن تكون قيمتا " $\Delta H$ " للطريقين متساويتين . أى إن :

$$\Delta H (\text{Path I}) = \Delta H (\text{Path II}) \quad \dots (55)$$

$$C_p (\text{react}) (T_2 - T_1) + \Delta H_2 = \Delta H_1 + C_p (\text{Prod}) (T_2 - T_1) \quad \dots (56)$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + [C_p (\text{Prod}) - C_p (\text{react})] (T_2 - T_1) \quad \dots (57)$$

وتعرف هذه المعادلة بمعادلة «كيرشوف» .

حيث إن :  $\Delta H_1$  و  $\Delta H_2$  هما حرارة التفاعل أو التغير فى المحتوى الحرارى عند درجتى الحرارة  $T_1$  و  $T_2$  ، على الترتيب .

$C_p (\text{Prod})$  : هى السعة الحرارية للمواد الناتجة .

$C_p (\text{react})$  : هى السعة الحرارية للمواد المتفاعلة .

ويمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية :

$$\frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{T_2 - T_1} = \Delta C_p \quad \dots (58)$$

$$\Delta H_2 - \Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \dots (59)$$



أو

$$\left( \frac{\partial (\Delta H)}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \quad \dots (60)$$

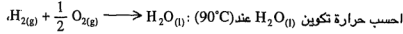
$$\int_{\Delta H_1}^{\Delta H_2} d(\Delta H) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad \dots (61)$$

وعند حجم ثابت ، نجد أن :

$$\left( \frac{\partial (\Delta E)}{\partial T} \right)_v = \Delta C_v \quad \dots (62)$$

$$\int_{\Delta E_1}^{\Delta E_2} (\Delta E) = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_v dT \quad \dots (62)$$

مثال (8) :



علماً بأن حرارة التكوين عند  $25^\circ C$  هي  $(\Delta H_{25^\circ C} = -68.37 \text{ cal})$  ، وقيم السعة الحرارية المحسوبة بالسعر / مول ، درجة حرارة هي :

$$C_p(H_2O) = 18 , C_p(O_2) = 7.05 , C_p(H_2) = 6.90$$

الحل :

بالتعويض في معادلة كيرشوف :

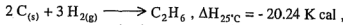
$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + [C_{p(Prod)} - C_{p(react)}] (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{90^\circ C} = -68.37 + \left[ 18 - \left( 6.9 + \frac{1}{2} \times 7.05 \right) \right] (90 - 25)$$

$$\Delta H_{90^\circ C} = -67.877 \text{ cal}$$

مثال (9) :

احسب حرارة تكوين الإيثان عند  $(200^\circ C)$  من المعلومات التالية :



$$C_{p(C)} = 2.7 , C_p(H_2) = 6.9 , C_p(C_2H_6) = 15.4$$

الحل :

بالتعويض في معادلة كيرشوف :

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + [C_{p(Prod)} - C_{p(react)}] (T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{200^\circ\text{C}} = -20.24 + [15.4 - (2 \times 2.7 + 3 \times 6.9)] (200 - 25)$$

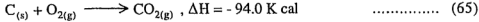
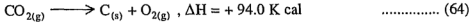
$$\Delta H_{200^\circ\text{C}} = -22.112 \text{ cal}$$

### قوانين الكيمياء الحرارية :

#### قانون لافوازييه - لا بلاس La Voisier - La Place

ينص القانون على أن «كمية الحرارة اللازمة لتفكك مركب معين إلى عناصره الأولية المكونة له تساوي عددياً كمية الحرارة المنطلقة ، أثناء تكوين ذلك المركب من عناصره الأولية .

مثال ذلك : كمية الحرارة المنطلقة عند تكوين غاز ثاني أكسيد الكربون من عناصره الأولية تساوي عددياً كمية الحرارة اللازمة ؛ ليتفكك غاز ثاني أكسيد الكربون إلى عناصره الأولية مرة أخرى ، كما يتضح ذلك مما يأتي :



#### قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت

(Hess's Law of Constant Heat Sum)

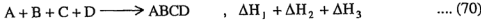
ينص القانون على أن «عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة ، فإن التغير في الإنثالبي ( $\Delta H$ ) لأى تفاعل كيميائى مقدار ثابت ، سواء تم هذا التفاعل فى خطوة واحدة أو مجموعة خطوات ، بشرط أن تكون المواد المتفاعلة والنتيجة هى نفسها فى كل حالة» .

أو بصيغة أخرى «التغير فى الإنثالبي لأى تفاعل مقدار ثابت مهما كانت الخطوات أو المراحل التى تم من خلالها التغير ، بشرط أن تكون المواد المتفاعلة والنتيجة هى نفسها فى كل حالة» .

ولنأخذ - مثلاً - تكوين المركب "ABCD" من عناصره ، فيمكن أن يتم فى خطوة واحدة ، ويصاحبه تغير حرارى قدره " $\Delta H$ " ، كالتالى :



ويمكن أن يتم تكوين المركب "ABCD" من عناصره على مراحل وخطوات ، كالتالى :



وطبقاً لقانون هيس للحاصل الحرارى الثابت ، فإن :

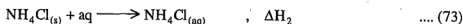
$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad \dots\dots\dots (71)$$

حيث إن المواد المتفاعلة والنواتج هي نفسها في كل من الطريقتين ؛ أى إن التغير الحرارى للتفاعل ، سواء تم فى خطوة واحدة أو عدة خطوات يظل ثابتاً ، طالما أن الحالة الابتدائية والنهائية واحدة فى كلتا الحالتين .

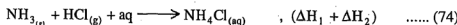
واتوضيح ذلك المفهوم ، سوف نعطى مثالاً آخر :

يمكن تحضير محلول كلوريد الأمونيوم ،  $\text{NH}_4\text{Cl}_{(aq)}$  ، من غاز النوشادر  $\text{NH}_3_{(g)}$  وغاز كلوريد الهيدروجين  $\text{HCl}_{(g)}$  ، بإحدى الطريقتين التاليتين :

**الطريقة الأولى : ( تتم فى خطوتين ) :**

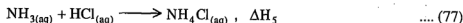
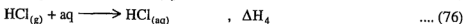


ويجمع المعادلتين :

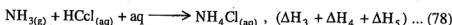


أى إن التغير الحرارى فى هذه الطريقة هو  $(\Delta H_1 + \Delta H_2)$  .

**الطريقة الثانية : ( تتم فى ثلاث خطوات ) :**



ويجمع المعادلات



أى إن التغير الحرارى فى هذه الطريقة هو  $(\Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5)$  .

وبحيث إن المواد المتفاعلة والنواتج هي نفسها فى الطريقتين ، وطبقاً لقانون هيس للحاصل الحرارى

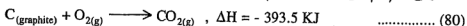
الثابت ، فإن :

$$\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 \quad \dots (79)$$

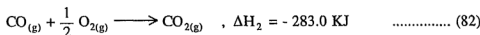
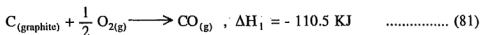
**مثال آخر :**

كذلك ، فإن غاز ثانى أكسيد الكربون يتكون من عناصره بإحدى الطريقتين التاليتين:

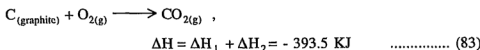
**الطريقة الأولى : ( تتم فى خطوة واحدة ) :**



الطريقة الثانية : ( تتم فى خطوتين ) :



وبجمع الخطوتين :

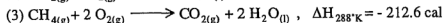
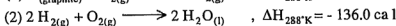
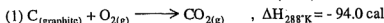


وكما هو واضح ، فإن التغير الحرارى فى الطريقتين ثابت ، مع الأخذ فى الاعتبار أن المواد المتفاعلة والنتيجة هى نفسها فى كل حالة .

مثلة محلولة على تطبيق قانون هيس للحصول الحرارى الثابت

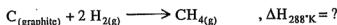
مثال (10) :

احسب حرارة تكوين غاز الميثان ( $CH_4$ ) من معرفة حرارة احتراقه ، وكذلك حرارة احتراق عناصره:

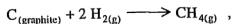


الحل:

حرارة تكوين غاز الميثان هى الحرارة الناتجة عندما يتكون جزئى جرامى واحد من غاز الميثان من عناصره ، طبقاً للمعادلة التالية :



ويمكن الحصول على المعادلة السابقة من المعادلات المعطاة ، ويكون التغير الحرارى المحسوب من هذه المعادلات مساوياً للتغير الحرارى المصاحب لتكوين غاز الميثان طبقاً لمعادلة تكوينه ، حيث إن المواد المتفاعلة والنتيجة هى نفسها فى كل حالة : أى إنه بجمع المعادلتين ( 1 ، 2 ) ، ثم طرح المعادلة (3) من حاصل الجمع ، نحصل على :



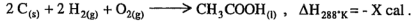
$$\Delta H_{288^\circ K} = - 94.0 - 136.0 + 212.6$$

$$\Delta H_{288^\circ K} = - 230.0 + 212.6$$

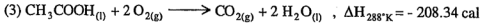
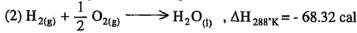
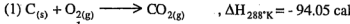
$$\Delta H_{288^\circ K} = - 17.4 \text{ cal} .$$

أى إن حرارة تكوين غاز الميثان هى ( - 17.4 cal ) .

مسائل (11) :

احسب التغير في الإنتالبي ( $\Delta H$ ) للتفاعل التالي :

من معرفة حرارة احتراق المواد المشتركة في التفاعل ، وهى :



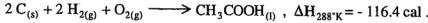
الحل :

يمكن حساب قيمة التغير الحرارى "X" المصاحب لتكوين حمض الخليك المذكور؛ بتكوين معادلة شبيهة بمعادلة تكوين الحمض من المعادلات المعطاة .

ويتم ذلك على النحو التالى :

بضرب كل من المعادلتين (1 ، 2) فى 2 ، وجمعهما ، ثم بطرح المعادلة (3) من حاصل الجمع السابق

نحصل على المعادلة التالية :



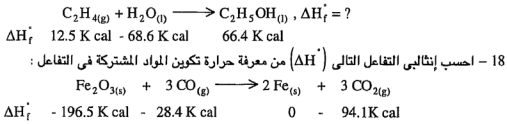
حيث إن هذه المعادلة مماثلة تماماً لمعادلة تكوين الحمض ، وحيث إن المواد المتفاعلة والنواتجة هى نفسها فى كل حالة ، فيمكن تطبيق قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت ، وبالتالي تكون قيمة التغير الحرارى المحسوبة من المعادلات السابقة وهى (-116.4 cal) تكافئ قيمة "X" المجهولة فى المعادلة المعطاة.

$$X = - 116.4 \text{ cal}$$

أى إن :

### أسئلة ومسابقات عامة

- 1 - عرّف كلاً مما يأتي :
  - \* التفاعلات الطاردة للحرارة .
  - \* التفاعلات الماصة للحرارة .
- 2 - ما السعة الحرارية لمادة ؟
- 3 - ما المقصود بالحرارة النوعية لمادة ، والحرارة النوعية للماء ؟
- 4 - ما المسعر الحراري ؟
- 5 - اشرح تجربة توضح بها كيفية قياس الحرارة المنطلقة باستخدام المسعر الحراري .
- 6 - ما المقصود بالظروف القياسية ؟
- 7 - ما حرارة التفاعل ؟
- 8 - عرّف :
  - \* حرارة التكوين .
  - \* حرارة الاحتراق .
  - \* حرارة التعادل .
  - \* حرارة النويان .
- 9 - اشرح العمليتين اللتين تصاحبان عملية الإذابة .
- 10 - ما طاقة الرابطة (حرارة تكوين أو كسر الرابطة) ؟
- 11 - اذكر العوامل التي تؤثر على حرارة التفاعل الكيميائي .
- 12 - عرّف السعة الحرارية عند حجم ثابت ( $C_v$ ) والسعة الحرارية عند ضغط ثابت ( $C_p$ ) .
- 13 - استنتج العلاقة بين " $C_p$ " ، " $C_v$ " ، لغاز مثالي .
- 14 - ناقش تأثير درجة الحرارة على حرارة التفاعل .
- 15 - احسب حرارة احتراق حمض البنزويك عند حجم ثابت وعند  $25^\circ\text{C}$  ، إذا كانت حرارة احتراقه عند ضغط ثابت هي ( $-771.4 \text{ cal}$ ) ، علماً بأن :
 
$$R = 1.987 \text{ L. atm / } ^\circ\text{K mol}$$
- 16 - أجرى تفاعل كيميائي في مسعر حراري ، يحتوي على ( $1.2 \text{ Kgm}$ ) من الماء فارتفعت درجة الحرارة من  $20^\circ\text{C}$  إلى  $25^\circ\text{C}$  ، علماً بأن السعة الحرارية للمسعر هي  $2.21 \text{ KJ / } ^\circ\text{C}$  ، والحرارة النوعية للماء هي ( $4.18 \text{ J / gm}^\circ\text{C}$ ) .
  - احسب كمية الحرارة المنطلقة من هذا التفاعل .
- 17 - احسب حرارة تكوين الكحول الإيثيلي من الإيثيلين والماء عند  $25^\circ\text{C}$  ، من معرفة حرارة تكوين كل من المواد المتفاعلة والنواتج طبقاً للمعادلة التالية :







## الفصل الخامس

### المحاليل

---

- ◆ أنواع المحاليل.
- ◆ تكوين المحلول - طبيعة المحلول .
- ◆ عملية الإذابة - إنتالبي الإذابة
- ◆ تأثير درجة الحرارة والضغط على الإذابة.
- ◆ طرق التعبير عن تركيز المحلول :
- \* النسبة المئوية بالوزن .
- \* النسبة المئوية بالحجم.
- \* العيارية.
- \* المولارية.
- \* المولالية.
- \* الكسر الجزيئي.
- ◆ محاليل الغازات فى السوائل.
- ◆ العوامل التى تؤثر على إذابة الغازات فى السوائل.
- ◆ محاليل السوائل فى السوائل :
- أولاً : السوائل تامة الامتزاج :
- \* المحاليل المثالية - قانون راءولت
- \* مخطط (الضغط البخارى - التركيب)

للمحاليل المثالية.

\* المحاليل غير المثالية:

محاليل ذات حيود موجب

محاليل ذات حيود سالب

ثانياً : السوائل محدودة الامتزاج.

- تأثير درجة الحرارة :

\* محاليل ذات نهاية عظمى.

\* محاليل ذات نهاية صغرى.

\* محاليل ذات نهايتين عظمى وصغرى .

- تأثير الشوائب على درجة الحرارة الحرجة للمحلول.

ثالثاً : السوائل عديدة الامتزاج.

- محاليل المواد الصلبة فى السوائل .

- العوامل التى تؤثر على إذابة المواد الصلبة فى السوائل .

## مقدمة :

تعتبر المحاليل مفيدة في الكيمياء إلى أبعد حد ؛ إذ إن المحاليل السائلة بصفة خاصة تكون هي الوسيط المألوف - غالباً - بالنسبة للتفاعل الكيميائي . وهي تسمح بمزج متداخل بين المواد القابلة للتفاعل الممكنة بحيث يمكن أن تحدث الترتيبات الذرية المسئولة عن حدوث التغير الكيميائي . وفي الحقيقة ، فلإن الموانع البيولوجية ما هي إلا محاليل مائية ، تحدث فيها تغيرات كيميائية - متحكم فيها - تؤدي إلى ضبط عمليات الحياة . فالبلازما - مثلاً - وهي نصف سائل الدم ، عبارة عن ماء في ٩٠٪ من تركيبها ، وهي تحتوي على بروتينات ومركبات عضوية أخرى ، وحوالي ١٪ أملاح ذائبة.

والمحاليل عبارة عن مخاليط متجانسة ، تصنف غالباً طبقاً لحالتها الفيزيائية ؛ فهناك المحاليل الغازية ، والمحاليل الصلبة ، والمحاليل السائلة . ويعتبر الهواء الجوي (مخلوط متجانس من غازات لا تتفاعل كيميائياً مع بعضها) مثلاً شائعاً للمحلول الغازي . كما أن مياه البحر (بما تحويها من أملاح ذائبة) تعتبر مثلاً للمحلول السائل . كذلك فإن العملات المعدنية الفضية (وهي عبارة عن سبيكة نحاس ذات في فضة بصورة متجانسة) تعتبر مثلاً للمحلول الصلب .

## أنواع المحاليل

يعرف المحلول بأنه مخلوط متجانس مكون من مركبتين أو أكثر لا يحدث بينهما تفاعل كيميائي ، والمركبة الموجودة بوفرة في المحلول تسمى «مذيب» (solvent) ، والمركبة الموجودة بقلّة في المحلول تسمى «مذاب» (solute) .

توجد المحاليل في أي من حالات المادة الثلاث : غازية ، سائلة ، أو صلبة (جامدة) ؛ ولذلك فإنه يمكن القول بأنه يوجد تسعة أنواع من المحاليل ، يمكن ذكر مثال لكل منهما على النحو التالي :

- |                        |   |
|------------------------|---|
| 1 - محلول غاز في غاز   | (مثل : الهواء الجوي - محلول غازي)       |
| 2 - محلول سائل في غاز  | (مثل : بخار الماء - محلول غازي)         |
| 3 - محلول صلب في غاز   | (مثل : الدخان - محلول غازي)             |
| 4 - محلول غاز في سائل  | (مثل : المياه الغازية - محلول سائل)     |
| 5 - محلول سائل في سائل | (مثل : محلول الكحول - ماء - محلول سائل) |
| 6 - محلول صلب في سائل  | (مثل : محلول السكر - ماء - محلول سائل)  |
| 7 - محلول غاز في صلب   | (مثل : صخور البخور - محلول صلب)         |
| 8 - محلول سائل في صلب  | (مثل : الهلاميات - محلول صلب)           |
| 9 - محلول صلب في صلب   | (مثل : السبائك - محلول صلب)             |

في محاليل (غاز - غاز) و (سائل - غاز) و (صلب - غاز) ، تشير إلى الغاز على أنه المذيب والمكون الآخر (الغاز ، السائل أو الصلب) على أنه المذاب ، وهكذا في بقية أنواع المحاليل المذكورة سابقاً .

وقد يكون من الصعب في حالة محاليل السوائل في السوائل التمييز بين المذيب والمذاب ، ولكن يطلق عادة على المادة الأكثر نسبة «المذيب» والأقل نسبة «المذاب» . ولكن يمكن تبادل التعريفين فيما بينهما ، حينما يكون ذلك ملائماً ؛ فمثلاً في محاليل حمض الكبريتيك في الماء ، فإنه - أحياناً - يشار إلى حمض الكبريتيك بأنه المذاب ، ويشار إلى الماء بأنه المذيب ، حتى ولو كانت جزيئات الماء موجودة بكمية أقل .

### — تكوين المحلول

يتكون المحلول من مادتين - مثلاً - عندما تنتشر إحدهما بانتظام خلال الأخرى ؛ فنجد أن الغازات تمتزج مع بعضها بأي نسب <sup>(١)</sup> ، وينتج عن ذلك الامتزاج تكون محلول متجانس تماماً ، ويرجع ذلك إلى أن جزيئات الغاز متباعدة وحركتها سريعة وقابلية انتشارها كبيرة . وتطبق جميع قوانين الغازات على محاليل الغازات ، حيث تتبع سرعة انتشار الغازات قانون جراهام ، كما أن الضغط الكلي للمحلول الغازي يتبع قانون دالتون للضغط الجزئية .

وتتكون المحاليل السائلة بإذابة غاز في سائل أو صلب في سائل ، أو سائل في سائل آخر . وبعض المواد ، مثل : السكر أو الملح تذوب بسهولة في الماء وبعضها لا يذوب إلا بنسبة قليلة كالأثير وغاز ثاني أكسيد الكربون ، وتعرف بأنها شحجة الإذابة أو قليلة الإذابة ، والبعض الآخر لا يذوب في الماء كالكاهنيات التي يمكن إذابتها في سوائل أخرى مثل الكحول . ومن الواضح أن قابلية الإذابة تعتمد على طبيعة المذاب وطبيعة المذيب بصفة أساسية .

والمحاليل الصلبة ذات أهمية عملية كبيرة ؛ نظراً لأنها تكون جزءاً كبيراً من طائفة المواد المعروفة بالسبائك (alloys) .

ويمكن تعريف سبيكة ما بأنها عبارة عن اتحاد عنصرين أو أكثر لها خواص فلزية؛ فالفضة الإسترلينية - مثلاً - عبارة عن سبيكة مكونة من محلول صلب للنحاس في فضة . وبعض أنواع الصلب عبارة عن سبائك من حديد وكربون ، ويمكن اعتبارها محاليل صلبة ، تكون فيها ذرات الكربون مستقرة في بعض الفراغات بين ذرات الحديد . وتكون ذرات الحديد مرتبة في تركيب منتظم لحديد نقي . ومع ذلك ، فإنه يجب الإشارة إلى أن جميع السبائك لا تكون كلها عبارة عن محاليل صلبة ؛ إذ إن بعض السبائك ، مثل : (بزموت - كالسيوم) ، عبارة عن مخاليط غير متجانسة <sup>(٢)</sup> .

### — طبيعة المحاليل

في الحقيقة ، يمكن القول أنه بالنسبة لمعظم المواد ، يوجد حد معين من كمية المادة التي تذوب في مذيب معين . وأن إذابة مادة في مذيب معين عند درجة حرارة محددة هي أقصى كمية من مذاب ، يمكن أن

(١) لا يحدث بين هذه الغازات المتزجة أى تفاعل كيميائي ؛ إذ يحتفظ كل غاز بخواصه ولا يتأثر بوجود الغاز الآخر .  
(٢) التجانس شرط لتكون ما يعرف بالمحلول .

تذوب في كمية محددة من مذيب لكي ينتج نظام ثابت .  
ويوصف المحلول الذي يحتوى على كمية قليلة من المذاب بالمحلول المخفف (Dilute Solution) ،  
بينما يعرف المحلول الذي يحتوى على كمية أكثر من المذاب بالمحلول المركز (Concentrated Solution) .  
وعامة يعرف المحلول المخفف بأنه ذلك المحلول ، الذي يمكنه إذابة مزيد من المذاب عند درجة حرارة معينة<sup>(١)</sup> .

ومن المعروف أن المواد لا تذوب بأى كمية ، ولكن يوجد لكل مادة حد أعلى للمقدار ، الذي يذوب في حجم معين من مذيب عند درجة حرارة معينة وضغط معين ولا يمكن إذابة أكثر من هذه الكمية . وتسمى هذه الكمية بالإذابة (الذائبية) (Solubility) ، ويسمى المحلول الناتج بالمحلول المشبع (Saturated Solution) .  
ويمكن تعريف المحلول المشبع بأنه ذلك المحلول ، الذي لا يقبل إذابة المزيد من المذاب عند درجة الحرارة والضغط المعين .

كما تعرف الإذابة لمادة ما في مذيب معين عند ضغط ودرجة حرارة معينة ، بأنها الكمية القصوى من المذاب التي تذوب في كمية محددة من المذيب لتكون محلولاً مستقرأ . وفى هذه الحالة يوجد اتزان بين المذاب الجامد (الصلب) والمذاب الذائب في المحلول ، طبقاً للمعادلة التالية :



وعند الاتزان يتساوى معدل إذابة أو دخول جسيمات المذاب في المحلول مع معدل انفصال أو تبلور المذاب من المحلول .

وقد يحتوى المحلول على كمية من المذاب ، عند درجة حرارة وضغط معينين ، تفوق ما قد يمكن للمذيب إذابته عند الظروف العادية ، وتسمى هذه المحاليل بالمحاليل فوق المشبعة (Supersaturated Solutions) .  
وتعتبر هذه المحاليل غير ثابتة ؛ إذ إنها لا تبقى على هذه الحال ، بل تلتفط الكمية الزائدة من المذاب معطية محلولاً مشبعاً (محلول ثابت) . وإذا احتوى المحلول على كمية من المذاب أقل من الكمية اللازمة للتشبع عند درجة الحرارة والضغط المعين ، فإنه يعرف بالمحلول غير المشبع (unsaturated solution) . وعلى ذلك يمكن القول بأن الإذابة الذائبية تحت ظروف معينة من الضغط ودرجة الحرارة ، ما هى إلا تركيز المحلول عند حالة التشبع .

### عملية الإذابة Solubility Process

عندما يخلط الكحول الإيثيلي ( $C_2H_5OH$ ) مع الماء ، فإنهما يكونان محلولاً ، ولكن ، عند خلط الجازولين مع الماء فإنه لا يتكون محلول ، حيث إنهما - أى الماء والجازولين - لا يذوبان في بعضهما البعض . وهذا يفرض السؤال نفسه : لماذا حدث إذابة في الحالة الأولى بينما لا تحدث إذابة في الحالة الثانية؟

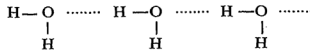
(١) درجة حرارة الغرفة

وللإجابة عن هذا السؤال نقول : هناك عامل واضح يؤخذ في الاعتبار ، عندما تخلط الجزيئات مع بعضها وهو التغير في الطاقة . ولكي يمكن أن يتكون محلول من كحول وماء ، فإنه يجب التغلب على قوى التجاذب بين جزيئات الكحول لفصلها عن بعضها . وبالمثل ، يجب التغلب على التجاذب بين جزيئات الماء . وكلتا العمليتان تتطلبان بذل طاقة ، وتأتي هذه الطاقة من التجاذبات بين (الماء - الكحول) في المحلول الناتج . وبعبارة أخرى ، فإن تجاذبات (مذيب - مذاب) ، تعوض عن فقد تجاذبات بالنسبة (لمذاب - مذاب) ، بالإضافة إلى تجاذبات (مذيب - مذيب) . وفي حالة (الجازولين - الماء) ، فإن التعويض لا يكون كافياً ؛ لأن تجاذبات (جازولين - ماء) تكون ضعيفة جداً .

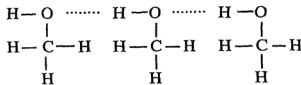
وعادة ما تكون المواد غير القطبية والماء القطبية غير قابلة للذوبان ، إحداهما في الأخرى ؛ إذ إن رابع كلوريد الكربون ( $\text{CCl}_4$ ) ، وهو مادة غير قطبية تكون غير قابلة للذوبان في الماء (وهو مادة قطبية) ؛ إذ يكون التجاذب بين جزئ ماء بالنسبة لجزئ آخر من الماء ، أكبر بكثير بالمقارنة بالتجاذب بين جزئ رابع كلوريد الكربون وجزئ ماء .

وبنتيجة لذلك سوف تدفع جزيئات رابع كلوريد الكربون بعيداً ، وينتج عن هاتين المادتين تكون نظام من طبقتين منفصلتين .

ويتكون الكحول الميثيلي ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) - مثل الماء - من جزيئات قطبية ، متجمعة لدرجة كبيرة . وفي كل من السائلين النقيين ، تكون الجزيئات منجذبة لبعضها البعض عن طريق ترابط هيدروجيني ، كما هو واضح بالشكل (1-5) .



شكل (أ)

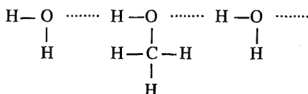


شكل (ب)

شكل (5 - 1) : الرباط الهيدروجيني بين جزيئات (أ) الماء

و(ب) جزيئات الكحول الميثيلي .

ويكون الكحول الميثيلي - الماء ، تأمي الامتزاج بجميع النسب . وفي محاليل الكحول الميثيلي مع الماء ، تكون جزيئات ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ، ( $\text{H}_2\text{O}$ ) متجمعة عن طريق ترابط هيدروجيني ، كما واضح بالشكل (2-5) .



شكل (2-5) : الرباط الهيدروجيني بين جزيئات الماء والكحول الميثيلي .

ولا يذوب الكحول الميثيلي في مذيبات غير قطبية ؛ إذ إنه لا يمكن التغلب على التجاذبات بين القطبية القوية في الكحول الميثيلي النقي ، إلا إذا كانت جزيئات المذيب مع المذاب ، تجاذبات مساوية في القوة (أو تقريباً مساوية في القوة) لتلك الموجودة بين جزيئات الكحول الميثيلي .

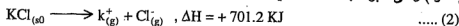
وبصفة عامة ، تذوب المواد القطبية في مذيبات قطبية فقط ، كما تذوب المواد غير القطبية في مذيبات غير قطبية ، وتلك هي القاعدة الأولى للنوعية ؛ أي إن الشبيه يذيب الشبيه .

### — إنثالبي الإذابة Enthalpy of Solubility

إنثالبي الإذابة هو عبارة عن التغير في الإنثالبي المصاحب لعملية ، يذوب فيها مذاب في مذيب . وتعتمد قيمة إنثالبي الإذابة (معبّر عنها بوحدة KJ لكل مول من المذاب) على التركيز النهائي للمحلول . وبالم ينص على غير ذلك ، فإن إنثالبي الإذابة يعني تحضير محلول مخفف تخفيفاً لانتهائياً . وبالنسبة لأي محلول مخفف من زوج : (مذاب - مذيب) معين يكون إنثالبي الإذابة ثابتاً تقريباً .

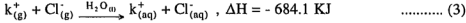
والتغير الملحوظ في الإنثالبي عندما يحضر محلول ، هو عبارة عن محصلة الطاقة اللازمة لكسر روابط كيميائية ، أو تجاذبات معينة بعيداً عن بعضها البعض (من نوع (مذاب - مذاب) ، و(مذيب - مذيب)) . فمثلاً ، يمكن اعتبار إنثالبي الإذابة الخاص بتحضير محلول من KCl في الماء ، بأنه مجموع تغيرين في الإنثالبي ، ويمكن التعبير عنهما في الخطوات التالية :

1 - الطاقة اللازمة لكسر التركيب البلوري لبلورة KCl إلى أيونات منفصلة بعيداً عن بعضها البعض ، وتكوين أيونات في الحالة الغازية (وهي عبارة عن طاقة الشكل البلوري "Lattice energy" مع تغيير الإشارة) والتي تعبر عنها المعادلة التالية :

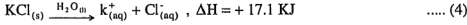


2 - إنثالبي هيدرة KCl<sup>(1)</sup> . وهي الطاقة المنبعثة عندما تتميه الأيونات الغازية، والتي تعبر عنها المعادلة التالية :

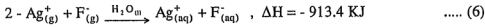
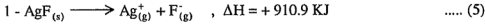
(1) في الواقع فإن إنثالبي الهيدرة هو عبارة عن مجموع تغيرين في الإنثالبي ، وبما : الطاقة اللازمة لكسر الروابط الهيدروجينية بين بعض جزيئات الماء ، والطاقة المنطلقة عند إمالة الأيونات بواسطة جزيئات الماء . ولكن ، يصعب دراسة هذين التأثيرين كل على حدة .



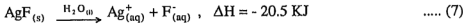
وهكذا ، ويجمع المعادلتين تكون العملية الكلية ماصة للحرارة ، وتكون إشارة إنتالبي الإذابة موجبة ، كما هو واضح في المعادلة التالية :



وهناك بعض الحالات التي يكون إنتالبي الإذابة بالنسبة لها سالباً ، وذلك لأنه قد انطلقت كمية من الطاقة عند هيدرة المذاب (الخطوة الثانية) أكبر من تلك اللازمة لفصل أجزاء الشبكة البلورية ، بعيداً عن بعضها البعض (الخطوة الأولى) . ومثال لذلك ، إنتالبي الإذابة الخاص بتحضير محلول من AgF في الماء ، والذي يمكن التعبير عنه بالمعادلتين التاليتين :



وتكون المحصلة النهائية هي :



والعوامل التي تؤدي إلى قيمة موجبة عالية بالنسبة للخطوة الأولى (شحنات أيونية عالية ، وأيونات صغيرة) تؤدي أيضاً إلى قيمة سالبة كبيرة بالنسبة للخطوة الثانية . وتبعاً لذلك ، فإن القيم بالنسبة للخطوتين (مع إهمال الإشارات) تكون عادة متقاربة عديداً ، وتكون قيمة إنتالبي الإذابة نفسه أقل بكثير من أي من القيمتين اللتين تنتج عنهما .

وإذا استخدم مذهب آخر غير الماء في تحضير محلول ، فإنه يمكن إجراء النوع نفسه من التحليل ، وتعرف القيم بالنسبة للخطوة الثانية بإنتالبي الاستنواب (Enthalpy of Solvation) .

وتتطبق اعتبارات مماثلة بالنسبة لإذابة مواد غير أيونية . ويلاحظ أن قيم طاقات الشكل البلوري للبلورات الجزيئية لا تكون كبيرة مثل تلك الخاصة بالبلورات الأيونية ، حيث إن القوى التي تمسك البلورات الجزيئية معاً لا تكون كبيرة ، مثل تلك التي تمسك البلورات الأيونية معاً . كما أن طاقات الاستنواب بالنسبة لتلك المواد غير الأيونية تكون أيضاً منخفضة .

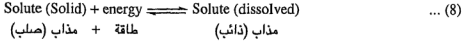
وبالنسبة للمواد الجزيئية التي تتوب في مذيبات غير قطبية ، نون حدوث تآين لها ، وبون تعاملات متبادلة ، فإنه يمكن إدراكها من نوع : (مذاب - مذيب) ، ويكون إنتالبي التوبان ماصاً للحرارة ، وله تقريباً المقدار نفسه الخاص بإنتالبي انصهار المذاب.

### تأثير درجة الحرارة والضغط على الإذابة

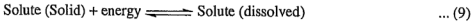
إن تأثير درجة الحرارة على ذوبانية مادة ما يعتمد على ما إذا كان سوف يصاحب إذابة تلك المادة امتصاص أو انبعاث للحرارة ؛ أي يعتمد على كون عملية الإذابة طاردة للحرارة (يصاحبها انطلاق حرارة) أم ماصة للحرارة (يصاحبها امتصاص حرارة) . ولنفترض عملية إذابة كمية صغيرة من مذاب في محلول



مشبع تقريباً مع امتصاص حرارة ، فإنه يمكن تمثيل حالة الاتزان بين الزيادة من المذاب الصلب والمذاب الذائب فى محلول مشبع ، بالعلاقة التالية :



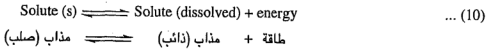
ويمكن التنبؤ بتأثير التغير فى درجة الحرارة مع هذا النظام ، عن طريق مبدأ لوشاتيليه (Le Chatelier Principle) ، والذي ينص على «إذا أثر مؤثر مثل : الضغط أو التركيز أو درجة الحرارة على تفاعل فى حالة اتزان ، فإن التفاعل يسير فى الاتجاه الذى يضاد فعل ذلك المؤثر بحيث تنشأ حالة اتزان جديدة»  
ولنفترض أن لدينا كأساً يحتوى على محلول مشبع لمادة ما فى وجود زيادة من المذاب فى الحالة الصلبة ، فى حالة اتزان مع المحلول ، فإنه عند زيادة درجة الحرارة ، وطبقاً لمبدأ لوشاتيليه فإن النظام سوف يتجه إلى خفض الحرارة ، ويتحقق ذلك عن طريق إزاحة <sup>(1)</sup> الاتزان فى الاتجاه الذى تمتص فيه الحرارة (نحو اليمين فى العلاقة التالية) :



ونستنتج من ذلك ، أن رفع درجة الحرارة سوف يؤدي إلى زيادة إذابة ذلك المذاب . أما عند خفض درجة الحرارة ، فإنه طبقاً لمبدأ لوشاتيليه يمكن التنبؤ بأن النظام سوف يتعامل بالطريقة التى ترتفع فيها درجة الحرارة ، أى إن الاتزان سوف يزاح ناحية اليسار ، حيث يترسب المذاب من المحلول . ونستنتج من ذلك أن خفض درجة الحرارة يقلل من ذوبانية ذلك المذاب .

ومن المعلوم أن كمية الحرارة الممتصة أو المنطلقة ، عندما يذوب واحد مول من مذاب فى مذيب ، تختلف باختلاف الكمية المستعملة من المذيب . وتعزى قيم  $\Delta H$  هنا إلى تحضير محاليل مشبعة من محاليل قريبة من التشبع . ومع ذلك فإن قيم  $\Delta H$  المسجلة على أنها قيم إنتالپى الإذابة تعزى عادة إلى محاليل مخففة . وبالنسبة لمذاب معين ، فإن القيمتين العدديتين لحدى  $\Delta H$  تكونان مختلفتين . وقد تكون قيمة  $\Delta H$  بالنسبة لتحضير محلول مركز هى قيمة موجبة ، وأن قيمة  $\Delta H$  بالنسبة لتحضير محلول مخفف هى قيمة سالبة . وتكون الأيونات المماهة أكثر قابلية للإذابة التامة فى محلول مخفف بالمقارنة بذوبانها فى محلول مركز . وبذلك فإن الطاقة المنطلقة نتيجة لإماهة الأيونات عند تحضير محلول مخفف ، سوف تكون أكبر من تلك المنطلقة عند تحضير محلول مركز .

ولنعبر حالة مادة تذوب فى محلول قريب من التشبع مع انطلاق حرارة والتي يمكن التعبير عنها بالمعادلة التالية :



(1) تعنى الإزاحة هنا أن كمية أخرى من المذاب سوف تذوب .

ويتنبأ مبدأ لوشاتيليه ، بأنه إذا رفعت درجة الحرارة ، فإن الاتزان فى هذا النظام سوف يزاح ناحية اليسار ( أى الاتجاه الذى تمتص فيه الحرارة) . وأن المذاب سوف يترسب فى المحلول . وهكذا يمكن القول بأنه إذا كانت عملية إذابة مذاب هى عملية طاردة للحرارة ، فإن إذابة المذاب سوف تقل بزيادة درجة الحرارة . وبالنسبة لمحاليل الغازات فى السوائل ، نجد أن إذابة جميع الغازات تقل كلما ارتفعت درجة الحرارة ؛ إذ إن تدفئة مشروب غازى تتسبب فى خروج غاز ثانى أكسيد الكربون من المحلول ، كما أن غلى الماء يؤدى إلى طرد الغازات الذائبة فيها .

أما عن مقدار التغير فى الإذابة عندما تتغير درجة الحرارة ، فإن ذلك يعتمد على مقدار إنتالپى الذوبان . وبالنسبة لمواد ذات قيم إنتالپى ذوبان صغيرة ، فإن إذابتها لا تتغير كثيراً بتغيرات درجة الحرارة . وبالنسبة لتأثير الضغط على الإذابة ، فنجد أنه عادة ما يكون للتغير فى الضغط تأثير بسيط جداً على إذابة المواد الصلبة والمواد السائلة . ولكن بالنسبة للغازات ، فإن للتغير فى الضغط تأثيراً كبيراً على إذابة تلك الغازات . وسوف نتكلم عن هذه النقطة عند تناولنا للعوامل ، التى تؤثر على إذابة الغازات فى الصفحات التالية بمشيئة الله تعالى .

#### طرق التعبير عن تركيز المحلول

نظراً لأن المحاليل ليس لها تركيبات محددة ، فإنه لا يمكن أن يرمز لها بواسطة صيغ كيميائية . وبدلاً من ذلك ، فإننا نعين الكميات من مذاب ومذيب بوسائل متبادلة متعددة ، تسمى فى مجموعها بالتركيز ، وأن تركيز المحلول هو الذى يحدد خواصه ، مثل : لون محلول لصبغة ، أو حلالة محلول سكر . ولاحظ أنه ليست كمية السكر هى التى تحدد ببساطة حلالة المحلول ، ولكن هى الكميات النسبية من السكر والماء ، أو كمية السكر لكل كمية من الماء ، وهذا هو المعنى الخاص بكلمة «تركيز» فى الكيمياء ، ويمكن تعيينه بعدد من السبل .

وسوف نتناول هنا أهم الطرق المختلفة للتعبير عن تركيز مذاب فى محلول ، وهى:

#### أ - النسبة المئوية بالوزن

نظراً لأن الكثير من المحاليل يتم تحضيرها عن طريق وزن مكونات المحلول المختلفة ، ثم خلطها (مزجها) مع بعضها ، فإنه من السهل حساب النسبة المئوية بالوزن لكل مكون من مكونات المخلوط ، باستخدام المعادلة التالية :

$$\text{النسبة المئوية (\%)} = \frac{\text{وزن المكون فى المحلول}}{\text{الوزن الكلى للمحلول}} \times 100$$

(من الواضح أن مجموع النسب المئوية بالوزن يجب أن يساوى 100) ؛ أى هى عبارة عن مائة مرة مثل كتلة المذاب ، مقسومة على الكتلة الكلية للمحلول . فمثلاً محلول 10% (بالوزن) مائى كلوريد الصوديوم ، يحتوى على 10 جم من كلوريد الصوديوم و90 جم ماء .

مثال (1) :

محلول يتكون من 6.9 جم من كلوريد الصوديوم ، مذابة في 100 جم من الماء .  
احسب النسبة المئوية (بالوزن) للمذيب والمذاب في المحلول .

الحل :

$$\begin{aligned} \text{النسبة المئوية (بالوزن) للمذاب في المحلول} &= \frac{\text{وزن المذاب}}{\text{وزن المحلول}} \times 100 \\ \frac{690}{106.9} &= 100 \times \frac{6.9}{106.9} = 100 \times \frac{6.9}{6.9 + 100} = \\ &= 6.45 \% \\ \text{النسبة المئوية (بالوزن) للمذيب في المحلول} &= 100 - 6.45 \\ &= 93.55 \% \end{aligned}$$

ب - النسبة المئوية بالحجم

هى عبارة عن حجم أى المكونات إلى حجم المحلول الكلى مضروباً فى مائة . وهكذا ، فإن النسبة المئوية بالحجم لأحد مكونات المحلول تعرف على أنها النسبة المئوية للحجم الأسمى الممكن إلى حجم المحلول  
النهائى .

مثال (2) :

احسب النسبة المئوية بالحجم لكل من الكحول الإيثيلى والماء فى محلول تكون عند خلط 50 مل من الكحول الإيثيلى مع 50 مل من الماء ، ووجد أن حجم المحلول الناتج مساوياً 96.54 مل .  
الحل :

$$\begin{aligned} \text{النسبة المئوية (\%) بالحجم للكحول الإيثيلى} &= 100 \times \frac{50}{96.54} = 51.79 \% \\ \text{النسبة المئوية (\%) بالحجم للماء} &= 100 \times \frac{50}{96.54} = 51.79 \% \end{aligned}$$

(ليس من الضروري أن يساوى مجموع النسب المئوية بالحجم لمكونات المحلول 100) .

ج - العيارية (التركيز العيارى) (Normality (Normal Concentration)

تعرف العيارية لمحلول «ع» بأنها درجة تركيز المحلول معبراً عنها بعدد الأوزان المكافئة الجرامية (أو عدد المكافئات - Equivalents) من المذاب فى اللتر من المحلول .

$$\text{العيارية (N)} = \frac{\text{عدد مكافئات المذاب}}{\text{عدد لترات المحلول}}$$

ويعرف المحلول العيارى بأنه ذلك المحلول ، الذى يحتوى على الوزن المكافئ الجرامى من المذيب مذاباً فى لتر من المحلول ؛ فمثلاً محلول (6 N HCl) يعنى محلولاً يحتوى على (6) مكافئات من حمض الهيدروكلوريك فى اللتر من ذلك المحلول .

وتعد العيارية طريقة مناسبة للتعبير عن تركيز محاليل الأحماض والقواعد والعوامل المؤكسدة والمختزلة .

ويعرف المكافئ عادة بحيث إن واحداً مكافئ من مادة (A) يتفاعل مع واحد مكافئ من مادة (B) ، ولذلك فالوزن المكافئ يعتمد على التفاعل قيد الاعتبار . والشئ الأساسي الذي يجب مراعاته في تفاعلات الأحماض والقواعد ، هو أن المكافئ من الحمض هو الذى يمنحنا بواحد مول من أيونات الهيدروجين ، بينما المكافئ الجرامى من القاعدة هو ذلك الوزن بالجرام ، الذى يتفاعل مع واحد مول من أيونات الهيدروجين ، ويلزم المكافئ من الحمض مكافئ من القاعدة لتعاد .

#### د - المولارية ( التركيز المولارى ) Molarity or Molar Concentration :

مولارية المحلول هى درجة تركيز المحلول معبراً عنها بعدد المولات من المذاب فى اللتر من المحلول .

$$\text{المولارية (M)} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{عدد لتترات المحلول}}$$

وغالباً يكون الماء هو المذيب ، فمثلاً محلول 0.15 مولار حمض هيدروكلوريك (0.15 M HCl) يعنى محلولاً مائياً ، يحتوى اللتر منه على 0.15 مول حمض هيدروكلوريك . وإذا كان هناك حجم معين من محلول ، وأردنا معرفة عدد المولات من المذاب فى المحلول ، فإنه يمكن ذلك باستخدام العلاقة التالية :

$$\text{عدد مولات المذاب} = \text{المولارية} \times \text{حجم المحلول باللتر} .$$

والمولارية هى مقدار الوزن الجزيئى الجرامى (\*) من المادة المذابة ، مذاباً فى لتر من المحلول .

مثال (3) :

احسب المولارية لمحلول مائى يحتوى 1.35 لتر منه على 127 جم من الكحول الإيثيلى ( $C_2H_5OH$ )

الحل :

حيث إن المول الواحد من الكحول الإيثيلى يزن 46.07 جم ، فإن :

مول واحداً من الكحول  $\leftarrow$  46.07 جم من الكحول

$$(X) \leftarrow 127 \text{ جم من الكحول}$$

$$(X) \text{ عدد المولات من الكحول} = \frac{1 \times 127}{36.07} = 2.76 \text{ مول}$$

(\*) الوزن الجزيئى الجرامى للمادة هو الوزن الجزيئى للمادة ، معبراً عنه بالجرامات .

$$\text{المولارية (M)} = \frac{\text{عدد مولات المذاب}}{\text{عدد لترات المحلول}} = \frac{2.76}{1.35} = 2.04 \text{ مول/لتر}$$

\* ويتضح لنا أن العيارية هي - غالباً - تضاعف عدد صحيح للمولارية . وفي تفاعلات الأحماض والقواعد ، فإن العدد الصحيح هو عدد أيونات الهيدروجين ( $H^+$ ) أو أيونات الهيدروكسيل ( $OH^-$ ) . المسموح به في وحدة الصيغة للمادة . فمثلاً ، إذا تفاعل حمض  $H_2SO_4$  وبتج أيونات الكبريتات ( $SO_4^{2-}$ ) ، فإن الحمض فقد اثنين من أيونات الهيدروجين ( $H^+$ ) ، وإذك فإن عياريته ضعف مولاريته . مثال ذلك : أن محلول 0.25 مولار حمض الكبريتيك يصبح  $2 \times 0.25 = 0.50$  عيارى .

مثال (4) :

احسب حجم محلول حمض HCl تركيزه 0.693 مول / لتر ويحتوى على 0.0525 مول من HCl .

الحل :

1 لتر من حمض HCl ← يحتوى 0.693 مول

(X) ← 0.0525 مول

$$(X) \text{ حجم محلول HCl} = \frac{1 \times 0.0525}{0.693} = 0.0758 \text{ لتر}$$

#### د - المولالية (التركيز المولالى) Molality or Molal Concentration :

المولالية هي مقدار الوزن الجزيئى الجرامى مذاباً في 1000 جم من المذيب ، ويعرف محلول 1 مولال (1 m. , 1 Molal) على أنه ذلك المحلول الذى يحتوى على الوزن الجزيئى الجرامى (واحد مول) من المذاب مذاباً في 1000 جم (كيلو جرام) من المذيب ؛ فمثلاً محلول واحد مول (1 m.) من كلوريد الصوديوم (NaCl) يمثل محلولاً يحتوى على واحد مول من كلوريد الصوديوم لكل ألف جرام من الماء . والميزة الأساسية في استخدام المولاليتى للتعبير عن التركيز ، هو أن قيمتها لا تتغير باختلاف درجة الحرارة ، على خلاف المولارية ؛ نظراً لأن حجم المحلول يتغير نتيجة التمدد الناشئ عن ارتفاع درجة الحرارة وبذلك يتغير عدد المولات في اللتر . ويجب ملاحظة الفرق بين المولارية والمولاليتى ؛ فالمولاليتى تعرف بدلالة حجم المحلول بينما المولاليتى تعرف بدلالة كتلة المذيب . والتحويل من مولاليتى إلى مولاريتى أو العكس ، يلزم معرفة كثافة المحلول ؛ حتى يمكننا حساب حجم أو كتلة المحلول .

مثال (5) :

احسب المولاليتى لمحلول تم تحضيره بإذابة 5.0 جم من مادة الطلويين ( $C_7H_8$ ) في 225.0 جم من

البنزين .

## الحل :

$$\frac{\text{وزن الطاولين}}{\text{وزنه الجزيئي}} = \frac{\text{عدد مولات الطاولين}}{\text{عدد الكيلو جرامات من البنزين}} = \frac{\text{المولاليتي}}{\text{وزن البنزين}} = \frac{1000 \text{ جم من البنزين}}{\text{وزنه الجزيئي}}$$

$$\frac{225.0}{1000} \div \frac{5.0}{92.0} =$$

$$0.24 = \frac{1000 \times 5}{225 \times 92} \text{ مولال}$$

و - الكسر الجزيئي (X) : Mole Fraction

يعرف الكسر الجزيئي لمادة في محلول بأنه عدد مولات هذه المادة ، مقسوماً على العدد الكلي للمولات لجميع المواد ، التي توجد بالمحلول (مكونات المحلول) ، ويعبر عادة عن الكسر الجزيئي بـ "X". ويمكن التعبير عن الكسر الجزيئي لأحد مكونات المحلول "i" بالرمز "X<sub>i</sub>".

$$(11) \dots = (X_i) \text{ الكسر الجزيئي لأحد مكونات المحلول}$$

$$= \frac{\text{عدد مولات المادة (i)}}{\text{مجموع أعداد مولات جميع مكونات المحلول}}$$

وكما هو معروف ، فإن مجموع الكسور الجزيئية لمكونات أي محلول تساوى الواحد الصحيح . ويمكن التعبير عن ذلك رياضياً :

$$\sum_i X_i = 1 \dots (12)$$

وبفرض أن لدينا محلولاً يتكون من مادتين A , B ، وأن عدد الجرامات الجزيئية للمذاب هو n<sub>A</sub> وعدد الجرامات الجزيئية للمذيب هي n<sub>B</sub> ، فإن :

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \dots (13)$$

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \dots (14)$$

وعلى ذلك فإن

$$X_A + X_B = 1 \dots (15)$$

مثال (6) :

احسب الكسر الجزيئي لمكونات مخلوط غازي ، يتكون من 3.89 × 10<sup>-3</sup> مول من غاز النيتروجين و 1.54 × 10<sup>-3</sup> مول من غاز الهيدروجين .

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{N_2} + n_{H_2}} = \frac{3.89 \times 10^{-3}}{(3.89 + 1.54) 10^{-3}} \\ = \frac{3.89 \times 10^{-3}}{5.43 \times 10^{-3}} = 0.716$$

$$X_{H_2} = \frac{1.54 \times 10^{-3}}{5.43 \times 10^{-3}} = 0.284$$

$$\text{or} \\ X_{H_2} = 1 - X_{N_2} = 1.000 - 0.716 = 0.284$$

## محاليل الغازات في السوائل

تنوب الغازات بدرجات متفاوتة في السوائل مكونة محاليل حقيقية . ويمكن تقسيم الغازات - حسب درجة ذوبانها في السوائل - إلى قسمين ، وهما :

### 1 - غازات تامة الإذابة

وهي تلك الغازات التي تنوب في السوائل وتمتزج معها امتزاجاً تاماً ، ويبنى نسب (بجميع النسب) ؛ نتيجة حدوث تفاعل كيميائي بينها . ومن أمثلتها ، تلك الغازات التي تتفاعل مع الماء ، مثل : النوشادر ، وكلوريد الهيدروجين وثاني أكسيد الكبريت ؛ فهي لا تكون مع الماء محاليل حقيقية من الغازات في السوائل ؛ بسبب تكوينها لمركبات مع الماء ، كما يتضح من المعادلات التالية :



### 2- غازات شحيحة الإذابة

وهي تلك الغازات التي تنوب بقلّة - تنوب جزئياً - في السوائل - دون أن يحدث تفاعل كيميائي - مكونة محاليل حقيقية ، حيث لا يحتوى المحلول على قدر كبير من الغاز ، بل ويمكن طرد الغاز كلية من المحلول ، إما برفع درجة الحرارة ، وإما بتخفيف الضغط عن المحلول . ومن أمثلة هذه الغازات التي تكون محلولاً حقيقياً في الماء : غازي الأكسجين والنيتروجين ، فهما يذوبان فيه بقلّة ، ولا يتفاعلان مع الماء ، بل ويمكن طردهما تماماً من المحلول .

### العوامل المؤثرة على إذابة الغازات في السوائل

تعتمد إذابة الغازات الشحيحة الإذابة في السوائل على عدة عوامل ، أهمها :

#### 1 - طبيعة كل من الغاز والسائل (المذيب) :

##### أ- طبيعة الغاز :

هناك غازات تنوب في سائل معين ، بينما نجد غازات أخرى لا تنوب في السائل نفسه (أو تنوب بقلّة) . فنجد - مثلاً - أن غاز كلوريد الهيدروجين يذوب تماماً في الماء ، بينما نجد أن غاز الأكسجين يذوب بقلّة في الماء أيضاً ، غاز ثاني أكسيد الكربون يذوب تماماً في الماء ، بينما نجد أن غاز النيتروجين يذوب بقلّة في الماء .



## ب - طبيعة السائل

نجد أن هناك غازات تذوب في سائل معين ، في حين أنها لا تذوب في سوائل أخرى . فمثلاً : نجد أن غاز الأكسجين يذوب بقلّة في الماء ، بينما يذوب تماماً في الدم.

ويتضح تأثير طبيعة الغاز والسائل المذيب من نتائج القياسات المكونة في جدول (5-1) ، إذ ذابة الغازات الخاملة في البنزين والماء عند  $25^{\circ}\text{C}$  وضغط واحد جو .

ويتضح لنا أن هناك زيادة في الإذابة بارتفاع نقطة غليان العنصر الخامل ، وأن قيمة الإذابة في البنزين تفوق كثيراً قيمتها في الماء ، بسبب التشابه في القوى بين جزيئات البنزين وجزيئات الغازات الخاملة . وكقاعدة عامة ، يمكن القول : بأن الشبيه يذيب الشبيه . (Like dissolves Like) ، وهذا معناه أن المواد التي لها تركيب جزيئي متشابه ، فإنها تذوب كلاً منها الآخر بجميع النسب .

جدول (5-1) : إذابة الغازات الخاملة في الماء والبنزين عند  $25^{\circ}\text{C}$  م وضغط واحد جو

الغاز	درجة الغليان ( $^{\circ}\text{C}$ )	إذابة الغازات (بوحدة كسر جزيئي)	
		البنزين	الماء
He	-296	$0.76 \times 10^{-4}$	$0.069 \times 10^{-4}$
Ne	-246	$1.14 \times 10^{-4}$	$0.082 \times 10^{-4}$
Ar	-186	$8.90 \times 10^{-4}$	$0.250 \times 10^{-4}$
Kr	-152	$27.30 \times 10^{-4}$	$0.450 \times 10^{-4}$
Xe	-109	$110 \times 10^{-4}$	$0.860 \times 10^{-4}$
Rn	-62	$310 \times 10^{-4}$	$1.630 \times 10^{-4}$

## 2 - درجة الحرارة

تؤثر درجة الحرارة تأثيراً كبيراً على إذابة الغازات في السوائل ؛ فنجد أن إذابة الغازات تقل في الماء - عادة - كلما ارتفعت درجة حرارة المحلول ؛ إذ إن الفقايع الدقيقة التي تتكون عندما يسخن الماء ، إنما ترجع إلى أن الهواء المذاب ، يصبح أقل إذابة ، عند درجات حرارة أعلى .

وبصفة عامة يمكن القول بأن إذابة الغاز تقل برفع درجة الحرارة ، وتزيد بانخفاضها . ومثال ذلك : أن حجماً واحداً من الماء يمتص عند درجة الصفر المئوي نحو 0.049 حجماً من غاز الأكسجين تحت ضغط 1 جو ، بينما يمتص الحجم نفسه من الماء عند  $25^{\circ}\text{C}$  م نحو 0.024 حجماً من غاز الأكسجين تحت ضغط واحد جو . ويبين هذا المثال مدى تأثير درجة الحرارة على إذابة الغازات في السوائل ، بشرط أن تكون إذابة هذه الغازات ضعيفة أو متوسطة .

ويوضح جدول (2-5) تغير الإذابة (بالجرام من مذاب لكل جرام من الماء) لبعض الغازات بتغير درجة الحرارة .

جدول (2-5) : تغير الإذابة لبعض الغازات (بالجرام من مذاب لكل جرام من الماء) بتغير درجة الحرارة .

درجة الحرارة (°t) الغاز	0°	10°	20°	30°	40°	50°
CO <sub>3</sub>	3.3	2.3	1.7	1.3	0.97	0.76
SO <sub>4</sub>	228.0	162.0	113.0	78.0	54.0	54.0
O <sub>2</sub>	0.070	0.054	0.044	0.037	0.033	0.030

### 3 - الضغط

تزداد إذابة جميع الغازات كلما ازداد الضغط الجزئي للغاز ، فوق المحلول، ومن المحتمل أن المثال الأكثر ألفة من هذه الظاهرة يوجد في المشروبات (الغازية) المشبعة بغاز ثاني أكسيد الكربون ، وهي عبارة عن محاليل لغاز (CO<sub>2</sub>) في مذيب سائل، ونظراً للطريقة التي تعبأ بها المشروبات في زجاجات، فر الضغط الناتج عن غاز (CO<sub>2</sub>) في الزجاجاة المسدودة بأحكام، يكون عالياً إلى حد ما، ويكون تركيز (CO<sub>2</sub>) المذاب في المحلول ، معتمداً مباشرة على ضغط (CO<sub>2</sub>) الجزئي في صنف الغاز. وعندما تفتح الزجاجاة، فإن ضغط (CO<sub>2</sub>) فوق المحلول يهبط؛ وعليه تقل إذابته، حيث تتكون فقائيع ثاني أكسيد الكربون، وتهرب من المشروب . وللضغط تأثير مهم على إذابة الغازات في السوائل ، ويوضح قانون هنرى (Henry's Law) العلاقة بين كمية الغاز الذائب وضغطه عند ثبوت درجة الحرارة .

وينص قانون هنرى على أنه :

«عند درجة حرارة ثابتة ، فإن كمية الغاز المذابة في كمية معينة من المذيب تتناسب طردياً مع ضغط الغاز فوق المحلول» .  
أو :

«تناسب كتلة الغاز المذاب في قدر معين من السائل ، عند ثبوت درجة الحرارة ، تناسباً طردياً مع ضغط الغاز الواقع على سطح السائل» .

ويمكن صياغة القانون - على صورة رياضية - بالمعادلة :

$$C_g = K P_g \quad (19) \dots$$

حيث :  $C_g$  = تركيز الغاز في المحلول .

$P_g$  = الضغط الجزئي للغاز فوق المحلول .

$K$  = ثابت يعتمد على طبيعة الغاز والسائل ، ويعرف بثابت قانون هنرى . وتعتمد وحداته على

الوحدات المستخدمة للتعبير عن الضغط وتركيز الغاز .

ويتضح من القانون ، أنه بمضاعفة ضغط الغاز يمكن إذابة ضعف كمية الغاز في الحجم نفسه من السائل ، عند درجة الحرارة نفسها .  
وتعبر كمية الغاز المذاب في السائل ، بحجم الغاز (مقاساً عن درجة الصفر المئوي) الممتص بواسطة وحدة الحجم من السائل عند درجة حرارة معينة ، وتحت ضغط واحد جو ، ويعرف ذلك باسم «معامل امتصاص الغاز» .

وعند وجود خليط من الغازات فوق سطح السائل ، فإن كل غاز من هذه الغازات يذوب في السائل بالدرجة نفسها التي يذوب بها فيه ، لو كان يشغل وحدة حجم الخليط المذكور نفسه ، أى عند ضغط مساوٍ للضغط الجزئي في هذا الخليط .

ويجب ملاحظة أن قانون هنرى لا ينطبق على محاليل الغازات المصحوبة بتفاعل كيميائي ، ولكنه ينطبق على محاليل الغازات الشحيحة الإذابة بشرط ألا تكون ضغوط الغازات كبيرة ودرجات الحرارة منخفضة ، وألا يكون هناك تجمع أو تفكك لجزيئات الغاز في المحلول . وهكذا ، يمكن القول بأن قانون هنرى ينطبق تماماً عند الظروف التالية فقط :

- (1) عند درجات الحرارة المرتفعة والضغط المنخفضة .
  - (2) عندما لا يحدث تفاعل كيميائي بين الغاز والسائل المذيب .
- ففي حالة الغازات التي يطلق عليها اسم الغازات الدائمة ، مثل : الأكسجين ، والنيتروجين والهيليوم ، والهيدروجين ، وأول أكسيد الكربون ، فنجد أنها تذوب بقلّة في الماء ، وتتماشى خواص محاليلها في الماء مع قانون هنرى إلى حد كبير .

أما الغازات الأخرى ، مثل : ثاني أكسيد الكربون ، وثاني أكسيد الكبريت ، والنشادر ، فهي تذوب بكميات كبيرة نسبياً في الماء نتيجة تفاعلها مع الماء ، حيث تتحد معه مكونة أحماضاً أو قواعد . ولهذا ، لا ينطبق عليها قانون هنرى .

ويمكن الاستفادة من قانون هنرى بأنه يجب أن تبقى محاليل الغازات في السوائل محكمة الغلق (كما يحدث - مثلاً - عند تعبئة المشروبات الغازية ومياه الصودا) ؛ حتى لا تتسبب جزيئات الغاز فوق سطح السائل إلى خارج الوعاء ، ويتبع ذلك انخفاض في ضغط الغاز على السائل ؛ فتتخفض تبعاً لذلك كمية الغاز الذائبة في المحلول ؛ حيث يجب أن تكون هناك حالة اتزان بين الغاز الذائب في السائل والغاز فوق سطح السائل. وقد سبق أن ذكرنا أن الارتفاع في درجة الحرارة يعمل على طرد الغازات الذائبة ، ولكن يمكننا كذلك طرد غاز من محلول تبعاً لقانون هنرى ، عن طريق خفض الضغط فوق سطح المحلول .

مثال (7) :

إذا علم أن إذابة الأكسجين في الماء عند  $25^{\circ}\text{C}$  وضغط واحد جو تساوي  $1.38 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  .  
احسب تركيز الأكسجين في ماء مشبع بالهواء (الكسر الجزئي للأكسجين في الهواء = 0.21) ،

وذلك عند ضغط بارومتري  $740 \text{ mm Hg}$  ، ودرجة حرارة  $20^\circ\text{C}$  .

الحل :

يحسب أولاً الثابت "K" باستخدام نتائج إذابة الأكسجين النقي :

$$K = \frac{C}{P} = \frac{\text{تركيز } \text{O}_2 \text{ نقي}}{\text{ضغط } \text{O}_2 \text{ النقي}} = 1.38 \times 10^{-3}$$

ثم نحصل على الضغط الجزئي للأكسجين ، تبعاً لقانون دالتون للضغوط الجزئية:

$$\begin{aligned} P_{\text{O}_2} &= X_{\text{O}_2} \cdot P_{\text{total}} \\ &= 0.21 \times \frac{740}{760} = 0.204 \text{ atm} . \end{aligned}$$

ثم ، نحصل على تركيز غاز الأكسجين عند هذا الضغط الجزئي ، باستخدام قانون هنري :

$$\begin{aligned} C_{\text{O}_2} &= K P_{\text{O}_2} \\ &= (1.38 \times 10^{-3}) (0.204) \\ &= 2.82 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

### محاليل السوائل في السوائل

تمتزج السوائل مع بعضها بدرجات متفاوتة ؛ فمنها ما يمتزج امتزاجاً تاماً ليكون محلولاً متجانساً ، ومنها ما يمتزج جزئياً ، ومنها ما هو عديم الامتزاج نهائياً .  
وعموماً ، يمكن تقسيم محاليل السوائل في السوائل - من حيث إذابة كل منها في الآخر - إلى ثلاثة أقسام ، وهى :

أولاً - السوائل تامة الامتزاج .

ثانياً - السوائل محبوبة الامتزاج .

ثالثاً - السوائل عديمة الامتزاج .

وسوف نتناول فيما يلى كل قسم من هذه الأقسام الثلاثة بشيء من التفصيل :

#### أولاً - السوائل تامة الامتزاج .

وهى تلك السوائل التى تمتزج مع بعضها بآى نسب ؛ لتكون محلولاً متجانساً من طبقة واحدة .  
ودرجة غليان المحلول العادية هى الدرجة التى عندها الضغط البخارى للمحلول يساوى واحد ضغط جو (ما يعادل 760 جم زئبق) .

وتوضح لنا مخططات (منحنيات) «ضغط البخار - التركيب» ، أو «مخططات نقطة الغليان - التركيب»  
التغير فى الضغط البخارى ، أو نقطة الغليان مع تركيب كل من المحلول والبخار .  
ونلاحظ من تلك المخططات (المنحنيات) ، أنه يمكننا تقسيم محاليل السوائل تامة الامتزاج إلى قسمين ، وهما :

1 - المحاليل المثالية .

2 - المحاليل غير المثالية .

#### 1 - المحاليل المثالية .

يعرف المحلول المثالى بأنه المحلول الذى يتبع ، ويحقق قانون راؤولت ، عند جميع تركيباته المختلفة .  
فما قانون راؤولت ؟

#### قانون راؤولت Raoult's Law :

فى أواخر القرن التاسع عشر ، وفى عام 1887 م بالتحديد ، درس العالم الفرنسى «فرنسوا مارى راؤولت» تأثير المذيب على درجة التجمد والضغط البخارى للمحاليل النقية . واكتشف قانوناً مهماً يحكم على تصرف المحاليل المخففة ؛ فقد وجد أن الضغط البخارى للمذيب فى المحلول يكون دائماً أقل من الضغط البخارى للمذيب النقي ، عند درجة الحرارة نفسها . وقد عبر راؤولت عن هذه الحقيقة ، وما توصل إليه من نتائج فى قانون ، أصبح يعرف اليوم باسم «قانون راء ولت» .

وينص قانون راوالت على أن الانخفاض النسبي في الضغط البخارى للمذيب يساوى الكسر الجزيئى للمذاب ، فى المحاليل المخففة .

ويمكن توضيح وشرح القانون على النحو التالى :

عند إذابة مادة صلبة (مثل السكر) فى سائل غير متطاير (مثل الماء) ، فإن الضغط البخارى للسائل فى المحلول يقل عنه للسائل وهو فى حالته النقية ، وهو ما نطلق عليه الانخفاض فى الضغط البخارى للمذيب .

فإذا فرضنا أن الضغط البخارى للسائل النقي =  $P^{\circ}$

وأن الضغط البخارى للمحلول =  $P$

وأن عدد الجرامات الجزيئية للمذيب =  $n_1$

، وعدد الجرامات الجزيئية للمذاب =  $n_2$

..... (20)  $P^{\circ} - P =$  الانخفاض فى الضغط البخارى للمذيب .

فإذا تسبنا الفرق السابق إلى الضغط البخارى للسائل النقي ، فإنه يصبح ذلك المقدار ممثلاً

للانخفاض النسبى فى الضغط البخارى ، أى :

$$\frac{P^{\circ} - P}{P^{\circ}} = \text{الانخفاض النسبى فى الضغط البخارى} \quad \dots (21)$$

وطبقاً لقانون راوالت ، فإن :

$$\frac{P^{\circ} - P}{P^{\circ}} = X_2 \quad \dots (22)$$

$$[X_1 + X_2 = 1 \quad \therefore X_2 = 1 - X_1]$$

$$\frac{P^{\circ} - P}{P^{\circ}} = 1 - X_1 \quad \dots (23)$$

$$X_1 = 1 - \left( \frac{P^{\circ} - P}{P^{\circ}} \right) \quad \dots (24)$$

$$X_1 = \frac{P^{\circ} - P^{\circ} + P}{P^{\circ}} \quad \dots (25)$$

$$X_1 = \frac{P}{P^{\circ}} \quad \dots (26)$$

$$\boxed{P = P^{\circ} \cdot X_1} \quad \dots (27)$$

وحيث إن الضغط البخارى للسائل (المذيب) النقي ، وهو " $P^{\circ}$ " مقدراً ثابتاً ، فإن هذا يعنى أن الضغط

البخارى للمذيب فى المحلول يتناسب طردياً مع الكسر الجزيئى للمذيب .

$$P = \text{ثابت} \cdot X_1 \quad \dots (28)$$

$$P \propto X_1 \quad \dots (29)$$

وهذه العلاقة تمثل صورة أخرى لقانون راوالت ، والذي يمكن صياغته على النحو التالى :

الضغط البخاري للمذيب في محلول يتناسب تناسباً طردياً مع الكسر الجزيئي للمذيب .

### مخطط (الضغط البخاري - التركيب) للمحاليل الثلاثة :

فإذا كان لدينا محلول مثالي مكون من سائلين A , B ,

فإن الضغط البخاري للسائل النقي  $P_A^*$  = (A) ،

والضغط البخاري للسائل (A) في المحلول  $P_A$  ،

والضغط البخاري للسائل النقي  $P_B^*$  = (B) ،

والضغط البخاري للسائل (B) في المحلول  $P_B$  .

فإذا كان الكسر الجزيئي للمادة  $X_A$  = (A) ،

والكسر الجزيئي للمادة  $X_B$  = (B) ،

وحيث إن البخار يتبع الحالة المثالية أيضاً ، فإنه تبعاً لقانون دالتون للضغوط الجزئية ، فإن :

$$P_{total} = P_A + P_B \quad \dots (30)$$

وطبقاً لقانون راوولت ، فإنه بالنسبة للسائل "A" :

$$P_A = X_A \cdot P_A^* \quad \dots (31)$$

$$P_B = X_B \cdot P_B^* \quad \dots (32)$$

$$\therefore P_{total} = X_A \cdot P_A^* + X_B \cdot P_B^* \quad \dots (33)$$

$$\left[ X_A + X_B = 1 , \therefore X_A = 1 - X_B , X_B = 1 - X_A \right]$$

وبالتعويض عن قيمة "X<sub>A</sub>" في المعادلة السابقة :

$$P_{total} = (1 - X_B) P_A^* + X_B P_B^* \quad \dots (34)$$

$$P_{total} = P_A^* - X_B P_A^* + X_B P_B^* \quad \dots (35)$$

$$P_{total} = P_A^* + X_B P_B^* - X_B P_A^* \quad \dots (36)$$

$$P_{total} = P_A^* + X_B (P_B^* - P_A^*) \quad \dots (37)$$

وحيث إن مقدار ثابت عند درجة الحرارة الثابتة ، فإنه يمكن رسم علاقة بين  $X_B$  ,  $P_{total}$  ،

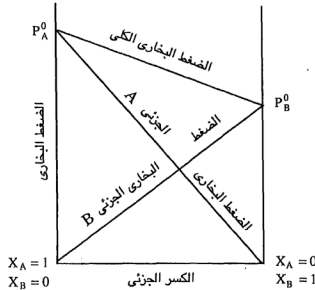
وهي علاقة خطية ، نحصل منها على خط مستقيم ميله يساوي  $(P_B^* - P_A^*)$  والجزء المقطوع منه يساوي  $P_A^*$  ،

عندما يكون  $(X_B = 0)$  ، كما هو موضح في شكل (3-5) .

وبالمثل تماماً ، يمكن التعويض عن قيمة "X<sub>B</sub>" في المعادلة (37) ، حيث يمكن الحصول على

المعادلة:

$$P_{total} = P_B^* + X_A (P_A^* - P_B^*) \quad \dots (38)$$



شكل (3-5) : (مخطط (ضغط البخار - التركيب) للنظام B - A)

(النظام يتبع قانون راوالت) .

## 2 - المحاليل غير المثالية

هى تلك المحاليل التى تحيد عن قانون راوالت ؛ ففي حالة المحاليل غير المثالية ، نشاهد أن مخططات (ضغط البخار - التركيب) تعطى نهاية صغرى (قيم أقل منها فى حالة محاليل المثالية) فى منحنى ضغط البخار مع التركيب ، مثال ذلك : نظام (كلوروفورم- اسييتون) ، ويطلق على هذا السلوك اسم الحيويد السالب. كما يمكن أن تعطى نهاية عظمى فى هذا المنحنى ، كما فى حالة النظام (رابع كلوريد الكربون - كحول ميثيلى) ، ويطلق على سلوك هذا النوع من المحاليل اسم الحيويد الموجب .

وفى الحقيقة ، فإن حيود غالبية المحاليل عن المثالية (السلوك المثالى) يرجع إلى شدة الاشتباكات بين جزيئات المذيب والمذاب ؛ فإذا كانت شدة التجاذب بين جزيئات المذيب أو بين جزيئات المذاب أكبر من شدة التجاذب بين جزيئات المذيب والمذاب .. فإن الجزيئات تميل إلى ترك السائل إلى البخار ؛ مما يؤدي إلى حيود موجب عن الحالة المثالية (قانون راوالت) . وعلى العكس من ذلك ، فإن الانخفاض فى قوة التجاذب بين جزيئات المذيب ، أو جزيئات المذاب عن قوة التجاذب بين جزيئات المذيب والمذاب يؤدي إلى أن الجزيئات تفضل البقاء فى المحلول ، وعدم تركه إلى البخار أكثر مما تفعل السوائل النقية ؛ مما يؤدي إلى حيود سالب عن السلوك المثالى .



وهكذا ، يمكن تحديد أسباب حيود المحاليل عن المثالية ، فيما يلي :

- 1 - أن جزيئات كل من المذاب والمذيب يؤثر كل منها فى قوى التجاذب الواقعة بين جزيئات الآخر ، ويؤدى ذلك إلى حدوث تغيير فى قدرة الجزيئات على الهروب من سطح السائل إلى الطور البخارى .
- 2 - أحياناً يكون الحيود ناتجاً عن تكون مركب ما بين جزيئات كل من المذيب والمذاب ، وقد يكون ناتجاً عن حدوث نوع من التجمع بين هذه الجزيئات يؤدى إلى تكوين جزيئات أكثر تعقيداً ، وبذلك تصبح الجزيئات السائدة فى المحلول مختلفة إلى حد ما عن الجزيئات الأصلية التى تكون منها المحلول .

وعلى ذلك ، يمكن تقسيم المحاليل غير المثالية إلى نوعين ، هما :

أ - محاليل ذات حيود موجب .

ب - محاليل ذات حيود سالب .

#### أ - محاليل ذات الحيود الموجب

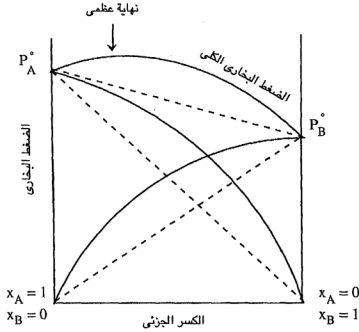
بفرض أن محلولاً ما يتكون من سائلين أحدهما "A" والآخر "B" ، فإذا كانت قوى الجذب بين (B - A) أقل منها بين (A - A) ، فإنه يقال إن ذلك المحلول أصبح ذات حيود موجب . وفى هذه الحالة تكون سرعة تبخير جزيئات السائلين A ، B فى المحلول أكبر من سرعة تبخيرهما وهما فى الحالة النقية ، فيكون الضغط البخارى لكل سائل فى المحلول أعلى من الضغط البخارى للسائل النقي . كما أن الضغط البخارى للمحلول يكون أعلى من الضغوط البخارية التى يعطيها قانون راوالت .

كذلك ، نجد أنه فى حالة المحاليل ذات الحيود الموجب أن حجم المحلول الناتج عن خلط السائلين B ، A يكون أكبر من مجموع حجميهما . ويفسر ذلك بأن قوى التجاذب بين جزيئات كل من السائلين فى المحلول تكون أصغر منها فى حالة السوائل النقية ؛ مما ينتج عنه تباعد الجزيئات نسبياً فى المحلول مسببة زيادة الحجم .

ومن أمثلة تلك المحاليل : محلول الكحول الإيثيلي والماء ، ومحلول الهكسان الحلقى ورابع كلوريد الكربون ، والأسيتون وثانى كبريتيد الكربون .

ويمكن تمثيل منحنى الحيود الموجب للضغط البخارى لمثل هذه المحاليل بالمخطط فى شكل (5 - 4) ، حيث تمثل الخطوط المتقطعة (---) المسلك المثالى ، على حين تمثل الخطوط الكاملة (—) المسلك الحقيقى (الفعلى) للمحلول .

ويبين من هذا المنحنى أن الضغ البخارى الكلى للمحلول له نهاية عظمى عند تركيز محدود ، وأن المحلول يقترب سلوكه من المسلك المثالى ، عند التركيزات المنخفضة فقط من كل من السائلين .



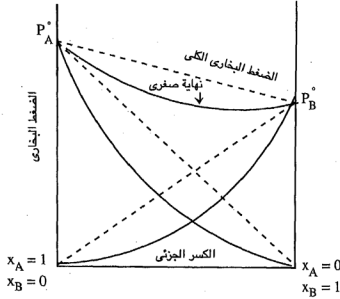
شكل (4-5) : مخطط (ضغط البخار - التركيب) لنظام ذو حيود موجب

ب - الخاليل ذات الحيود السالب .

بفرض أن محلولاً ما يتكون من سائلين أحدهما "A" والآخر "B" ، فإذا كانت قوى الجذب بين (B - A) أكبر منها بين (A - A) ، فإنه يقال إن ذلك المحلول أصبح ذات حيود سالب . وفي هذه الحالة يكون سرعة تبخير جزيئات السائلين A ، B في المحلول أقل من سرعة تبخيرهما ، وهما في الحالة النقية . ويكون الضغط البخاري لكل سائل في المحلول أقل من الضغط البخاري للسائل النقي ، كما أن الضغط البخاري للمحلول يكون أقل من الضغوط البخارية التي يعطيها قانون راؤولت .

كذلك ، نجد أنه في حالة هذه المحاليل ، أن حجم المحلول الناتج من خلط السائلين A ، B يكون أقل من مجموع حجميهما ، ويفسر ذلك بأن قوى التجاذب بين جزيئات كل من السائلين في المحلول تكون أكبر منها في حالة السوائل النقية ؛ مما ينتج عنه تقارب الجزيئات نسبياً في المحلول مسببة نقص الحجم . ومن أمثلة تلك المحاليل : محلول الكلورفورم والأسيتون ، ومحلول حمض HCl والماء ، ومحلول حمض  $\text{HNO}_3$  والماء .

ويمكن تمثيل نحى الحيود السالب للضغط البخار لمثل هذه المحاليل بالمخطط في شكل (5 - 5) ، حيث تمثل الخطوط المتقطعة (---) المسلك المثالي ، في حين تمثل الخطوط الكاملة (—) المسلك الحقيقي للمحلول .



شكل (5-5) : مخطط (ضغط البخار - التركيب) لنظام نو حيد سالب

#### ثانياً : السوائل محدودة الامتزاج :

هي السوائل ذات قابلية امتزاج محدودة . ومن أمثلة هذه الأنظمة محاليل الأثير مع الماء عند درجة حرارة الغرفة : فمن الملاحظ أن المحلول المخفف من الأثير في الماء ، أو من الماء في الأثير يكون محلولاً متجانساً من طبقة واحدة . ولكن عند زيادة تركيز الأثير في الماء أو الماء في الأثير ، فإن المحلول ينفصل إلى طبقتين في حالة اتزان ، إحداهما : محلول مشبع من الأثير في الماء ، والأخرى : محلول مشبع من الماء في الأثير .

وفي الحقيقة ، فإن درجة امتزاج سائلي محدودي الامتزاج تختلف باختلاف درجة الحرارة ، فهي تزيد أو تقل بزيادة درجة الحرارة تبعاً لطبيعة السائلي .

#### تأثير درجة الحرارة على السوائل محدودة الامتزاج :

ويمكن تقسيم محاليل السوائل محدودة الامتزاج - حسب تأثير درجة الحرارة - إلى ثلاثة أنواع ،

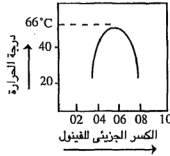
وهي :

- \* محاليل ذات نهاية عظمى .
- \* محاليل ذات نهاية صفري .
- \* محاليل ذات نهايتين عظمى و صفري .

## 1 - محاليل ذات نهاية عظمى :

وهى تلك المحاليل التى يزداد فيها امتزاج السائلين محدودى الامتزاج - واللذين يكونان المحلول - بزيادة درجة الحرارة ؛ حتى تصل إلى درجة حرارة معينة ، يصبح فوقها السائلان ممزوجين تماماً ، وبأى نسب (أى يذوب كل فيها فى الآخر عند جميع النسب) . وتسمى درجة الحرارة هذه بالدرجة الحرجة ، وتعرف الدرجة الحرجة العظمى بأنها درجة الحرارة التى يصبح فوقها السائلان ممزوجين مع بعضهما تماماً وبأى نسب ، مكونين محلولاً متجانساً من طبقة واحدة .

وأحد أمثلة هذا النوع من المحاليل محدودة الامتزاج ، والتي يزداد فيها الامتزاج بزيادة درجة الحرارة ، هو محلول الفينول فى الماء . ويمكن تمثيل منحنى الإذابة لهذا المحلول بالرسم البياني الموضح فى شكل (5 - 6) . وعند رسم العلاقة بين تركيب المحلول ودرجة الحرارة ، نحصل على منحنى ذات درجة حرارة حرجة عليا ، كما هو واضح بالشكل (5 - 6) ، وهذا الشكل يوضح الإذابة المتبادلة لكل من الماء والفينول ؛ حيث يمثل الجزء (AB) من المنحنى إذابة الفينول فى الماء عند درجات الحرارة المختلفة ، وبارتفاع درجة الحرارة نلاحظ زيادة الإذابة . وبالمثل .. فإن الجزء (CB) من المنحنى يمثل إذابة الماء فى الفينول عند درجات الحرارة المختلفة .



شكل (5 - 6) : محاليل محدودة الامتزاج ذات نهاية عظمى

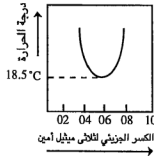
وعند درجة حرارة معينة ولتكن  $40^{\circ}\text{C}$  ، نجد أن النقطة (X) على المنحنى تمثل محلول الفينول فى الماء ، بينما تمثل النقطة (Y) محلول الماء فى الفينول ؛ أى إن النقطتين X ، Y تمثلان محلولين ، كل منهما تام الامتزاج ومتجانس . وداخل المنحنى سوف يكون هناك محلول غير متجانس ، مكون من طبقتين إحداهما فينول فى الماء والأخرى ماء فى فينول . أما خارج المنحنى (على يسار X وعلى يمين Y) فنجد أن المحلول متجانس ، ويتكون من طبقة واحدة ؛ ولذلك فإن المنحنى (ABC) يمثل حدوداً بين شروط التجانس وعدم التجانس بالنسبة لنظام (الفينول - الماء) .

وكما هو واضح على المنحنى ، فإن النقطة (B) على المنحنى تمثل نهاية عظمى ( $66.5^{\circ}\text{C}$ ) ، وتسمى بالدرجة الصرجة لإذابة الفينول في الماء ، وعند رفع درجة حرارة المحلول أعلى من ( $66.5^{\circ}\text{C}$ ) ، يصبح الفينول والماء تامى الامتزاج بجميع النسب .

## 2 - محاليل ذات نهاية صغرى

وفي هذا النوع من المحاليل ، نجد أن الامتزاج بين السائلين - محدودى الامتزاج - يزداد بخفض درجة الحرارة ، حتى نصل إلى درجة حرارة صغرى ، يصبح تحتها السائلان متمزجين امتزاجاً تاماً ، ويأى نسب ، وتعرف درجة الحرارة هذه بالدرجة الحرجة الصغرى .  
ومن أمثلة هذه المحاليل ، محلول ثلاثي ميثيل أمين مع الماء . وعند رسم العلاقة بين تركيب المحلول ودرجة الحرارة ، نحصل على منحنى ذى نهاية صغرى (شكل 5-7)؛ حيث إنه بخفض درجة الحرارة يزداد الامتزاج بين السائلين ؛ حتى نصل إلى هذه الدرجة التى يصبح تحتها السائلان متمزجين امتزاجاً تاماً ، ويأى نسب (النقطة B) .

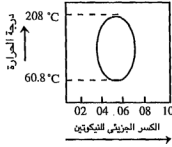
وكما أوضحنا سابقاً ، فإن أى نقطة داخل المنحنى (ABC) تمثل محلولاً غير متجانس ، يتكون من طبقتين ، بينما أى نقطة خارج المنحنى تمثل محلولاً متجانساً من طبقة واحدة .



شكل (5-7) : محاليل محدودة الامتزاج ذات نهاية صغرى

## 3 - محاليل ذات نهايتين صغرى وعظمى

ومن أمثلة هذه الأنظمة ، نظام (نيكوتين - ماء) حيث يلاحظ زيادة الإذابة بانخفاض درجة الحرارة ؛ حتى نحصل على درجة حرارة صغرى . كما أنه يمكن الحصول على درجة حرارة عظمى ، وبالتالي نحصل على منحنى مغلق كما هو موضح بالشكل (5 - 8) ، فى حالة نظام (نيكوتين - ماء) . ويلاحظ أن خارج هذا المنحنى نحصل على محاليل متجانسة وممتزجة تماماً ، بينما داخل المنحنى نحصل على محاليل غير متجانسة . ودرجة حرارة المحلول الحرجة العظمى هي  $208^{\circ}\text{C}$  ، أما درجة حرارة المحلول الحرجة الصغرى فهي  $60.8^{\circ}\text{C}$  عند تركيب حرج لكثا الدرجتين ، يساوى 32% بالوزن نيكوتين .



شكل (5-8) : محاليل محدودة الامتزاج ذات نهايتي عظمى وصغرى

### تأثير المواد الغريبة (الشوائب) على درجة الحرارة الحرجة للمحلول

للشوائب تأثير ملحوظ على درجة الحرارة الحرجة للمحلول ؛ خاصة إذا كانت المواد الشائبة تنوب في أحد السائلين ، حيث يلاحظ أن درجة الحرارة الحرجة للمحلول تزداد بدرجة ملحوظة ، وعلى سبيل المثال ، فإنه عند إضافة تركيز قدره (0.1 M) من النفثالين إلى لتر من الماء ، ترتفع درجة حرارة النظام (فينول - ماء) بمقدار (20°C) .

وتعزى هذه الزيادة إلى تأثير ، يشابه تأثير إضافة إلكتروليت إلى محلول مادة عضوية في الماء ، والذي يعرف بتأثير نزع الماء (Salting out of water) .

أما إذا كانت المادة المضافة تنوب في كل من السائلين ، فإن درجة حرارة المحلول الحرجة ، سوف تنخفض نتيجة ما يعرف بتأثير النزح السالب (negative salting out effect) . ويمكن ملاحظة ذلك التأثير عند إضافة حمض السكسينيك (Succinic acid) إلى نظام (فينول - ماء) .

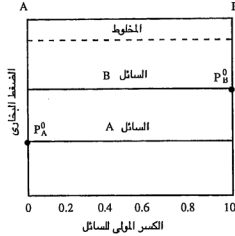
ولقد وجد أن درجة حرارة المحلول الحرجة تتأثر وتتغير مباشرة بتغير كمية الشوائب الموجودة أو المضافة .

وهكذا ، نجد أن درجة حرارة المحلول الحرجة حساسة بدرجة ملحوظة للشوائب؛ لدرجة أن تلك الظاهرة يمكن الاستفادة منها في اختبار نقاء مادة ما .

### ثالثاً : السوائل عديمة الامتزاج Immiscible Liquids

تعرف السوائل عديمة الامتزاج بأنها السوائل التي لا تمتزج ببعضها البعض ، أو أن قابلية إذابة كل من السائلين في الآخر صغيرة جداً ، ولذلك فإنها - أي هذه السوائل - تبقى منفصلة في طيقتين ، عندما يوضع أحدهما على الآخر ، مثال ذلك : النيتروبنزين والماء ، والزئبق والكحول ، ويتصرف كل سائل مستقلاً عن الآخر ، وبذلك فإن خواص كل سائل سوف تبقى دون أن تتأثر بوجود الآخر . فعند تبريد مخلوط السائلين عديمي الامتزاج .. فإن كلا منهما يتجمد عند درجة تجمده ، وإذا بدأنا في تسخين المخلوط فإنه يبدأ في الغليان ، عندما يكون الضغط الكلي (أي مجموع الضغوط البخارية للسائلين كما لو كان كل سائل على انفراد) يساوى الضغط الجوي .

ويوضح شكل (5-9) منحنى (ضغط البخار - التركيب) لسائلين (A, B) عديمي الامتزاج ، ويتضح لنا من الشكل أن الضغط البخارى لمخلوط من سائلين عديمي الامتزاج لا يعتمد على نسبة كل منهما فى



شكل (5-9): منحنى (ضغط البخار - التركيب) لسائلين عديمي الامتزاج .

المخلوط ، وأن الضغط البخارى لخليط سائلين عديمي الامتزاج ، سوف يكون مجموع الضغطين البخاريين للمكونين النقيين ، عند درجة حرارة التجربة .

فإذا كان  $P_A^*$  ,  $P_B^*$  هما الضغطان البخاريان للجزيئات للمكونين النقيين عديمي الامتزاج مع بعضهما B , A ، فإن الضغط البخارى الكلى لخليط منهما "P" ، يتحدد بالعلاقة :

$$P = P_A^* + P_B^* \quad (39) \dots\dots\dots$$

وعند تقطير السوائل عديمة الامتزاج ، فإن مخلوط السائلين يغلى عندما يكون الضغط الكلى ليخار الخليط يساوى الضغط الجوى . وحيث إن الضغط الكلى يساوى مجموع الضغوط البخارية للسائلين ، كما لو كان كل منهما على انفراد (بمفرده) ، فإن نقطة غليان المخلوط توجد أسفل نقطة غليان أى من السائلين . ونظراً لأن الضغط البخارى الكلى لا يعتمد على النسبة بين كمية كل منهما فى المخلوط ، فإن درجة الغليان وتركيب البخار والتقطير ستبقى ثابتة ، طالما أن كلاً من السائلين متواجد بالمخلوط .

ويمجرد إزاحة المكون الأكثر تطايراً بعيداً بالغليان ، فإن درجة الغليان سوف ترتفع ، بحيث تصل إلى تلك الخاصة بالمكون الأقل تطايراً . وقد أمكن الاستفادة من تلك الخواص فى عمليات التقطير البخارى (Steam distillation) فى فصل السوائل العضوية عديمة الامتزاج بالماء . وفى هذه الحالة ، فإن خليط السائل العضوى والماء قد يغلى عند نقطة غليان أقل بكثير من نقطة غليان السائل العضوى . مثال ذلك ، أن درجة غليان النيتروبنزين النقى هى (211°C) ، بينما نجد أن مخلوط النيتروبنزين والماء يغلى عند (99°C) ، وهى درجة أقل من درجة غليان الماء النقى (100°C) .

وبفرض أن الكسر المولى للمكونين A , B في الصنف البخارى هما :  $X_A$  ,  $X_B$  , وأن  $P_A^*$  ,  $P_B^*$  هما ضغطان الجزئيين عند درجة الغليان T , فإنه طبقاً لقانون راؤولت , فإن :

$$P_A^* = X_A P \quad , \quad P_B^* = X_B P \quad \text{..... (40)}$$

حيث P هي الضغط الكلى للسائلين .

$$\frac{P_A^*}{P_B^*} = \frac{X_A}{X_B} \quad \text{..... (41)}$$

وحيث إن الكسر المولى (الجزئى) يمكن التعبير عنه للمكونين كما يلى :

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \text{..... (42)}$$

$$X_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad \text{..... (43)}$$

حيث  $n_A$  ,  $n_B$  هي أعداد مولات A , B فى الطور البخارى على الترتيب . وبالتعويض عن قيم  $X_B$  ,  $X_A$  فى المعادلة (41) , نحصل على :

$$\frac{P_A^*}{P_B^*} = \frac{\frac{n_A}{n_A + n_B}}{\frac{n_B}{n_A + n_B}} = \frac{n_A}{n_B} \quad \text{.... (44)}$$

$$n_A = \frac{W_A}{M_A} \quad \& \quad n_B = \frac{W_B}{M_B} \quad \text{ولكن}$$

حيث :  $W_B$  ,  $W_A$  : هما الوزن بالجرام للمادتين A , B على الترتيب ,  $M_B$  ,  $M_A$  : هما الوزن الجزيئى للمادتين A , B على الترتيب .

$$\therefore \frac{P_A^*}{P_B^*} = \frac{W_A / M_A}{W_B / M_B} \quad \text{..... (45)}$$

$$\frac{P_A^*}{P_B^*} = \frac{W_A \cdot M_B}{W_B \cdot M_A} \quad \text{.... (46)}$$

أو

$$\boxed{\frac{W_A}{W_B} = \frac{P_A^* \cdot M_A}{P_B^* \cdot M_B}} \quad \text{..... (47)}$$

وبذلك , فإن كئلتى التقطيرين تعتمدان على الأوزان الجزيئية , والضغط البخارية للمكونين النقيين . ويمكن تطبيق العلاقة الأخيرة على عمليات تقطير السوائل بالبخار .



وتعد عملية التقطير بالبخار مفيدة للغاية ، وغالباً ما تطبق بالنسبة للسوائل عديمة الامتزاج ، والتي إما أن تكون لها نقطة غليان عالية ، أو أنها تتحلل قبل الوصول إلى نقاط غليانها العادية . ولابد للسائل الذي يجرى تقطيره أن يكون عالى التطاير نسبياً ، قرب نقطة غليان الماء .

### تقطير سائلين عديمي الامتزاج

ندرس عملية تنقية الأيودينزين (درجة غليانه  $180^{\circ}\text{C}$ ) . فعندما يسخن الأيودينزين مع الماء الذي لا يمتزج معه ، وذلك بإمرار بخار ماء خلاله ، فإنه سوف يغلى عند نقطة أدنى من نقطة غليان الماء . ويحدث التقطير عند درجة حرارة ( $98^{\circ}\text{C}$ )، حيث إن :

$$\begin{aligned} P_{\text{H}_2\text{O}} &= 712 \text{ mm Hg} , & P_{\text{iodobenzene}} &= 48 \text{ mm Hg} . \\ M_{\text{H}_2\text{O}} &= 18 & M_{\text{iodobenzene}} &= 204 \end{aligned}$$

وبالتعويض فى العلاقة :

$$\begin{aligned} \frac{W_{\text{iodo}}}{W_{\text{H}_2\text{O}}} &= \frac{P_{\text{iodo}} \times M_{\text{iodo}}}{P_{\text{H}_2\text{O}} \times M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \dots (48) \\ \frac{W_{\text{iodo}}}{W_{\text{H}_2\text{O}}} &= \frac{48 \times 204}{712 \times 18} = \frac{7}{9} \end{aligned}$$

وعلى ذلك ، فإننا نحصل على تقطير قدره (16 gm) منها (7 gm) من مادة الأيودينزين . وعلى الرغم من أن الضغط البخارى للأيويدونيزين أقل بكثير ، إلا أن وزنه الجزيئى العالى (204 gm / mol) سوف يقوم بعملية التعويض فى المعادلة السابقة ؛ بحيث نحصل على منتج عالٍ منه .

ويستخدم الماء أساساً كحامل للأبخرة فى عملية التقطير ؛ لسهولة الحصول عليه، وبسبب نقطة غليانه المنخفضة نسبياً إلى حد ما ، وكذلك وزنه الجزيئى المنخفض (18).  
مثال (8) :

خليط من الكينولين والماء ، يغلى عند درجة حرارة ( $98.9^{\circ}\text{C}$ ) عند ضغط (740 mm Hg) ، فإذا كان القطير يحتوى على ( $7.79 \times 10^{-2} \text{ Kg}$ ) من الكينولين ، و (1 Kg) من الماء .  
احسب الوزن الجزيئى للكينولين ، علماً بأن الضغط البخارى للكينولين هو (7.96 mm Hg) عند درجة الحرارة نفسها ( $98.9^{\circ}\text{C}$ ) .  
الحل:

$$\begin{aligned} W_{\text{Kinol}} &= 7.79 \times 10^{-2} \times 10^3 \text{ gm} , & W_{\text{H}_2\text{O}} &= 1000 \text{ gm} \\ P_{\text{Kinol}}^{\circ} &= 7.96 \text{ mm Hg} , & P_{\text{total}} &= 740 \text{ mm Hg} \\ P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} &= P_{\text{total}} - P_{\text{Kinol}}^{\circ} = 740.00 - 7.96 = 732.04 \\ P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} &= 732.04 , & M_{\text{H}_2\text{O}} &= 18 , & M_{\text{Kinol}} &= ? \end{aligned}$$

وبالتعويض فى المعادلة :

$$\frac{W_{\text{Kinol}}}{W_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{P_{\text{Kinol}}^{\circ} \times M_{\text{Kinol}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} \times M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$M_{\text{Kinol}} = \frac{W_{\text{Kinol}} \times M_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}}{W_{\text{H}_2\text{O}} \times P_{\text{Kinol}}^{\circ}}$$

$$M_{\text{Kinol}} = \frac{7.79 \times 10^{-2} \times 10^3 \times 18 \times 732.04}{1000 \times 7.96}$$

$$M_{\text{Kinol}} = 128.95$$

$$M_{\text{Kinol}} = 129 \text{ gm / mol .}$$

### محاليل المواد الصلبة في السوائل

تنوب المواد الصلبة (الجامدة) في السوائل بدرجات متفاوتة تعتمد على نوع السائل (المنيب) وكذلك على طبيعة المذاب . فقد تنوب مادة تماماً في سائل ما ، بينما لا تنوب مادة أخرى في السائل نفسه (أو تكون شحيحة الإذابة) .

وكما ذكرنا من قبل ، فإن المحلول المخفف هو ذلك المحلول الذي يقبل إذابة مزيد من المادة المذابة (الصلبة) . ويزيادة كمية المادة المذابة في المحلول يزداد تركيز المحلول؛ حتى نصل إلى الدرجة التي لا يقبل عندها المحلول إذابة مزيد من المذاب ، ولو بكميات صغيرة جداً . ويعرف المحلول في هذه الحالة بأنه المحلول المشبع .

وتتأثر درجة التشبع بدرجة الحرارة ، ففي أغلب الأحيان ، نجد أنه كلما زادت درجة الحرارة فإن تركيز التشبع يزداد . وعند تبريد المحلول المشبع الراشق الذي لا يحتوى على أية آثار من المادة الجامدة ، فإن الزيادة من المادة الذائبة عند هذه الدرجة الجديدة من الحرارة قد لا تترسب ، ويقال عندئذ إن هذا المحلول أصبح «فوق مشبع» . ويمكن تفسير ظاهرة فوق التشبع ، بافتراض أن بعض البلورات المتناهية في الصغر - والتي تكون عادة هي أول ما يترسب من المادة الصلبة - قد تكون نسبة ذوبانها أعلى ، وعلى هذا تتعطل عملية تكوين البلورات الكبيرة ويتأخر ترسيب المادة .

وعند إضافة بلورة واحدة من المادة المذابة إلى ذلك المحلول (فوق المشبع) تبدأ عملية التبلور والترسيب في الحدوث ، وترسب الزيادة من المادة المذابة في الحال ؛ حتى يصل المحلول إلى درجة التشبع فقط ، عند الظروف العادية من درجة الحرارة (درجة حرارة الغرفة) .

كذلك تعتمد درجة إذابة المادة الصلبة على طبيعة المادة المذابة نفسها ؛ فالمواد الأيونية (ذات الرباط الأيوني) تنوب . ويصاحب ذوبانها (تفككها) إلى أيوناتها في المحلول . مثال ذلك ، عند إذابة مادة كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) ،  $\text{NaCl}$  ، ذى الرباط الأيوني في سائل مثل الماء فإنه يذوب ، وفي الوقت نفسه يتفكك إلى أيوناته ، وهى أيون الصوديوم  $(\text{Na}^+)$  ، وأيون الكلوريد  $(\text{Cl}^-)$  . وتسمى مثل هذه المواد بالإلكتروليتات . بينما يطلق على المواد ، التي تنوب دون أن تتفكك في محاليلها - مثل السكر - اسم المواد غير الإلكتروليتية (لا إلكتر.يتات) .

وتتميز الإلكتروليتات بقدرتها محاليلها على توصيل التيار الكهربى ؛ نتيجة حركة الأيونات الناتجة عند تفكك جزيئاتها ، بينما لا توصل محاليل المواد غير الإلكتروليتية التيار الكهربى ؛ نتيجة عدم وجود أيونات تتحرك وتنقل الكهربىة .

### العوامل التي تؤثر على إذابة المواد الصلبة في السوائل

تعتمد إذابة مادة صلبة في سائل على عدة عوامل ، أهمها :

1 - طبيعة كل من المذيب والمذاب .

2 - درجة الحرارة .

1 - طبيعة كل من المذيب والمذاب

1 - طبيعة المذيب (السائل)

عند إذابة مادة صلبة (أيونية مثلاً) في مذيب قطبي ، فإن درجة إذابتها في ذلك المذيب القطبي تكون أكبر من درجة إذابتها في مذيب غير قطبي . فمثلاً : عند درجة حرارة الغرفة ، تكون إذابة مادة كلوريد الصوديوم ، NaCl ، في الماء هي (311gm) لكل لتر من المحلول ، بينما تكون إذابتها في الجازولين هي (0.00) . وكذلك ، فإنه كلما كان المذيب أكثر قطبية ، كانت إذابة المواد الصلبة الأيونية أكبر . فعند درجة حرارة الغرفة - مثلاً - تكون إذابة (NaCl) في الكحول الإيثيلي هي (0.51gm) لكل لتر من المحلول ، وهي أقل بكثير من إذابة (NaCl) في الماء ، والتي تصل إلى (311gm) لكل لتر من المحلول . ويعزى الفرق إلى القطبية الأدنى لجزيء الكحول الإيثيلي ؛ مما ينتج عنه تجابذات أدنى بالنسبة للأيونات .

ب - طبيعة المذاب

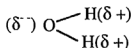
تختلف درجة إذابة المادة الصلبة في سائل حسب نوعية تلك المادة ؛ فالمواد الأيونية (الإلكتروليتات) تلوب في السوائل بدرجة أكبر منها في حالة المواد غير الأيونية (غير الإلكتروليتات) ، فعند درجة حرارة الغرفة ، فإن كمية السكر (غير إلكتروليت) التي يمكن إذابتها في الماء هي (311gm) لكل لتر من المحلول . ويعد ذلك أكبر من إذابة NaCl ، (إلكتروليت) بحوالى أربع مرات ، ولكن تعدّ هذه الأرقام مضللة إلى حد ما ؛ إذ يمكن إدراك عدد الجسيمات المشتركة على نحو أفضل بمقارنة الإذابة المولارية لكل منهما ؛ ففي حالة (NaCl) يكون المحلول المشبع هو (5.3 مول) ، بينما يكون المحلول المشبع بالنسبة للسكر هو (3.8 مول) .

وعلى أساس مولارى .. فإن (NaCl) تكون له إذابة أعلى في الماء بالمقارنة بالسكر . وحيث إن التجاذبات في NaCl الصلب تكون أكبر من تلك الموجودة في السكر ، فإن السبب في إذابة NaCl العالية يقع في حقيقة أن التفاعلات بين  $(Cl^- , Na^+)$  وجزيئات الماء تكون أكبر من التفاعلات بين جزيئات السكر وجزيئات الماء .

وبصفة عامة ، فقد لوحظ أن السوائل القطبية تذيب الإلكتروليتات بسهولة أكثر من غيرها من السوائل غير القطبية . ويمكن تفسير ذلك باعتبار أن القطبية الثنائية لجزيئات السائل القطبي - مثل الماء - تساعد على فصل الأيونات من البلورات .

كذلك ، فإن عملية الذوبان تصبح أكثر سهولة كلما زاد ثابت العزل للسائل المذيب؛ لأن ذلك سوف يساعد على خفض قوة التجاذب بين كل من الأنيونات والكاتيونات . وتعد جزيئات الماء من أفضل الأمثلة في

هذا المجال ، فهي جزيئات قطبية تمثل عادة بالرمز :



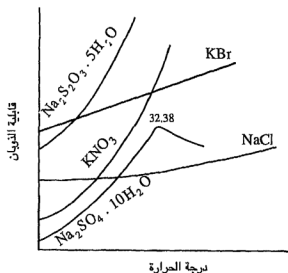
وثابت عزل الماء مرتفع بما فيه الكفاية ؛ ليمنع تجاذب الأنيونات والكاتيونات ، ولهذا ، يعد الماء من أفضل المذيبات لعدد كبير من المواد الصلبة .

## 2 - درجة الحرارة

درجة إذابة المادة الصلبة في المحلول تمثل أقصى تركيز من الممكن الحصول عليه/ فنجد مثلاً : أن إذابة ملح الطعام (NaCl) في الماء عند 20°C هي 36 جم من ملح لطعام في 100 جم من الماء ، وعند إضافة 40 جم من NaCl إلى 100 جم من الماء ، فإنه تبقى أربعة جرامات من NaCl غير ذائبة ؛ أي إن المحلول يحتوي على 4 جم فائضة من ملح الطعام ، وهذا المحلول يعتبر مشبعاً بمادة كلوريد الصوديوم . وتتأثر إذابة المواد الصلبة بالتغير في درجة الحرارة ، ويوضح شكل (5 - 10) تأثير درجة الحرارة على إذابة بعض المواد الصلبة في الماء . ويلاحظ من هذا الشكل أن الإذابة - بصفة عامة - تزداد كلما زادت درجة الحرارة ، مثال ذلك : السكر ، ونترات الأمونيا (NH<sub>4</sub>OH) ، وهيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) .

وكما هو معروف ، فإن عملية إذابة المادة الصلبة في سائل تتضمن تفتيت المادة المذابة إلى جزيئات ، وتوزيعها في حالة شبه غازية في خلال المذيب ، ولذلك ، فإنه من المتوقع أن يكون هناك احتياج إلى قدر من الطاقة ، يكافئ مجموع حرارتي الانصهار والتبخير . وإذا لم يتوفر مصدر للحرارة من خارج المحلول ، فإنه من المتوقع أن تنخفض درجة حرارة المحلول ؛ نتيجة لإذابة المادة (لاحظ إذابة ملح كلوريد الأمونيوم في الماء ، فإنه يصاحبه انخفاض محسوس في درجة الحرارة) .

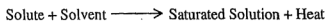
ويفسر ذلك : بأن أغلب المواد الصلبة تمتص قدرأ من الحرارة عند إذابتها ، ولذلك تزداد قابليتها للإذابة عند رفع درجة الحرارة/ أما إذا كانت المادة الصلبة تطلق بعض الحرارة عن إذابتها ؛ أي إن عملية الإذابة طاردة للحرارة ، مثل : نوبان مادة هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) في الماء (يصاحب عملية الإذابة ارتفاع في درجة حرارة المحلول) ، فإن قابليتها للإذابة تقل برفع درجة الحرارة . ومن أمثلة ذلك : مادة كبريتات الصوديوم [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10 H<sub>2</sub>O] ، فهي تنوب أولاً في الماء بارتفاع درجة الحرارة ، حتى تصل إلى درجة 32.38°C ، ثم تبدأ قابليتها للإذابة تقل بعد ذلك بزيادة درجة الحرارة . وعندما تنوب المادة دون أن تمتص حرارة أو تطلقها ، كما في حالة كلوريد الصوديوم في الماء ، فإن قابلية الإذابة لا تتأثر تقريباً بارتفاع درجة الحرارة ، كما هو واضح من الشكل (5 - 11) .



شكل (5-10) : تأثير درجة الحرارة على إذابة بعض المواد الصلبة .  
ويوضح الجدول (5-3) إذابة بعض المواد الصلبة في الماء وتأثير درجة الحرارة عليها .  
جدول (5-3) : تغير إذابة بعض المواد الصلبة بزيادة درجة الحرارة .

المادة	0°	10°	20°	30°	40°	50°
CH <sub>3</sub> COO Ag	7.2	8.8	10.4	12.1	14.1	16.4
Ag NO <sub>3</sub>	1220.0	1700.0	2220.0	3000.0	3760.0	4550.0
KCl	276.0	310.0	340.0	370.0	400.0	426.0
Na Cl	357.0	358.0	360.0	363.0	366.0	370.0
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15.4	14.3	13.3	12.5	11.7	10.8

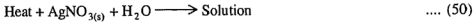
ويرتبط التغير في الإذابة بتغير درجة الحرارة ، ارتباطاً وثيقاً بدرجة حرارة إذابة المادة. وتعرف حرارة الإذابة بأنها الحرارة المنبعثة ، عندما يذوب مذاب ليكون المحلول المشبع، ويمكن كتابتها بأنها الحرارة التي تصاحب العملية التالية :



ويمكن لحرارة الإذابة أن تكون كمية موجبة ، وحينئذ تكون قد أعطت حرارة للوسط المحيط . كذلك ، يمكن أن تكون كمية سالبة ، وحينئذ تكون قد امتصت حرارة من الوسط المحيط . وتكون حرارة الإذابة مرتبطة بالتغير في المحتوى الحرارى للنظام ، وهي تساوى ( $-\Delta H$ ) بالنسبة لعملية الإذابة . وتنشأ

الإشارة السالبة ؛ نظراً لأنه -مثلاً- عندما تتطلق حرارة للوسط المحيط ، فإن المحتوى الحرارى المحلول يجب أن ينقص .

وفى حالة كربونات الليثيوم ، تكون حرارة الإذابة موجبة ؛ إذ تبعث حرارة ، وتظهر عادة على هيئة ارتفاع فى درجة حرارة المحلول . وبالنسبة لنترات الفضة ، تكون حرارة الذوبان سالبة . ويمكننا أن نكتب ما يلى للعملية الأخيرة :



وعند إذابة أجسام صلبة فى الماء ، فإن حرارة الإذابة تعتمد على عمليتين تحدثان ، وهما :

### العملية الأولى :

ويتم فيها تفسير الهيكل البلورى والتركيب الصلب للمادة ، وغالباً ما تكون هذه العملية ماصة للحرارة.

### العملية الثانية :

ويتم فيها إماهة الأيونات والجسيمات الدقيقة الناتجة عن تفكيك المادة الصلبة وتفتيتها ، وعادة ما تكون هذه العملية طاردة للحرارة .

ويحدد مجموع العمليتين السابقتين ما إذا كانت عملية الذوبان ماصة للحرارة أو طاردة للحرارة. كذلك ، فإن حرارة الإذابة تعتمد على المقدار النسبى للطاقتين :

الطاقة اللازمة لكسر التركيب الصلب ، والطاقة المتحررة عند إماهة الجسيمات . فإذا لزمّت حرارة لكسر البلورة أكبر من تلك المتحررة عند تعامل المذاب مع جسيمات المذيب ، فإن حرارة سوف تمتص (تفاعل ماص للحرارة ، حرارة إذابة سالبة ،  $\Delta H$  موجبة) . وبالعكس ، إذا لزمّت حرارة لكسر بلورة المذاب أقل من المتحررة ، عندما تتعامل جسيمات المذاب الناتجة مع مذيب ، فإن حرارة سوف تتبعث (إذابة طاردة للحرارة ، حرارة إذابة موجبة ،  $\Delta H$  سالبة) .

### أسئلة ومسائل عامة

- 1 - عرّف المحلول ، مع ذكر أنواعه المختلفة .
- 2 - ما الكسر الجزيئي لغاز في محلول غازي ؟
- 3 - عرّف كلاً مما يأتي :
  - \* العيارية .
  - \* المولارية .
  - \* المولالية .
- 4 - اشرح العوامل التي تؤثر على إذابة الغازات في السوائل .
- 5 - عرّف المحاليل المثالية ، ثم اذكر صفاتها .
- 6 - ارسم مخطط (ضغط البخار - التركيب) للمحلول المثالي ، مع ذكر البيانات عليه .
- 7 - تكلم عن الحيود في المحاليل تامة الامتزاج ، مبيناً أسباب حدوثه مع ذكر أمثلة .
- 8 - تكلم عن السوائل محدودة الامتزاج ، موضحاً أثر الحرارة عليها .
- 9 - اشرح العوامل التي تؤثر على إذابة المواد الصلبة في السوائل .
- 10 - الماء النقي يغلي عند  $100^{\circ}\text{C}$  ، فما درجة الحرارة المتوقع أن يغلي عندها الماء المذاب فيه كمية من ملح الطعام ؟



## الفصل السادس

### الخواص المترابطة للمحاليل المخففة

---

◆ الخواص المجمة للمحاليل المخففة:

(1) الانخفاض فى الضغط البخارى.

(2) الارتفاع فى نقطة الغليان.

(3) الانخفاض فى نقطة التجمد.

(4) الخاصية الأسموزية (الضغط الأسموزى) .

◆ معامل فانت هوف.

◆ العلاقة بين معامل فانت هوف « $i$ » ، ودرجة تفكك

الإلكتروليت « $\alpha$ »



### الخواص المجمعة (المترابطة) :

يقصد بالخواص المجمعة (أو المترابطة) تلك الخواص التي تعتمد على تركيز المواد ؛ أى التي تعتمد على عدد الجسيمات (الجزيئات أو الأيونات) الذائبة فى المحلول، ولا تعتمد على طبيعة أو نوع المادة المذابة<sup>(1)</sup> وهذه الخواص هى : الانخفاض فى الضغط البخارى ، والارتفاع فى نقطة الغليان ، والانخفاض فى نقطة التجمد ، والضغط الأسموزى للمحلول .

ومعنى ذلك ، فإنه عند إذابة تركيز معين (0.1M) من الجلوكوز أو التركيز نفسه (0.1M) من السكر فى الكمية نفسها من الماء ، فإنه يحدث التغير نفسه فى خواص المحلول الناتج ؛ حيث ينخفض الضغط البخارى للمحلول ، وترتفع درجة غليانه، وتنخفض درجة تجمده بالمقدار نفسه فى الحالتين ؛ أى إن خواص المحلول تعتمد فقط على تركيز المادة المذابة ولا تعتمد على نوع المادة المذابة.

ويجب مراعاة أنه فى حالة ذوبان المواد الإلكتروليتية فإن التغير فى الخواص سوف يعتمد على عدد الأيونات الموجودة فى المحلول . وعلى سبيل المثال : عند إذابة (0.1M) من ملح كلوريد الصوديوم (NaCl) فى الماء ، فإن التغير فى الخواص المجمعة سوف يكون ضعف ما يحدث فى حالة ذوبان مادة غير إلكتروليتية، مثل : الجلوكوز أو السكر ، لها التركيز نفسه . والسبب فى ذلك أن كلاً من أيونى  $(Cl^- \text{ و } Na^+)$  سوف يعمل على إحداث تغير فى الخواص المجمعة كجزيئ مادة غير أيونية ؛ أى إن تأثير جزيئ واحد من كلوريد الصوديوم الأيونى يعادل ضعف ما يحدثه جزيئ غير إلكتروليتى من تغير .

ومن المعروف أن ضغط بخار السائل ينشأ عن تحول بعض جزيئات السائل - من الطبقة السطحية - إلى الحالة الغازية وانطلاقها أعلى سطح السائل . وعند إذابة مادة صلبة غير متطايرة ، مثل : السكر فى هذا السائل ، فإن بعض جزيئات السكر تشغل مكاناً من سطح السائل ، أى إنه تم إحلال بعض جزيئات السائل فى الطبقة السطحية ببعض جزيئات السكر (المذاب).

وبنتيجة لذلك الإحلال يقل عدد جزيئات السائل التى تتمكن من الهروب والتحول إلى الحالة الغازية ، ويتبع ذلك انخفاض فى الضغط البخارى ؛ أى إن المحلول عند درجة حرارة معينة له ضغط بخارى أقل منه للمذيب النقي ، فإنه يلزم درجة حرارة أعلى ليصل المحلول إلى درجة غليانه العادية ؛ حيث يصبح عندها الضغط البخارى للمحلول مساوياً للضغط الجوى . ولذلك ، فإن الارتفاع فى درجة غليان المحلول عن المذيب النقي (السائل) يعد نتيجة مباشرة للانخفاض فى الضغط البخارى للمذيب بواسطة المذاب . وهذه الخواص يمكن الاستفادة منها فى تعيين الوزن الجزيئى للمواد الذائبة .

وسوف نناقش فيما يلى الخواص المجمعة لمحاليل المواد غير الإلكتروليتية .

(1) الخواص الأخرى ، مثل : اللون ، الرائحة و  $[H^+]$  ، تعتمد على طبيعة المادة المذابة ، ولذلك لا تعتبر خواص مجمعة .

## 1 - الانخفاض في الضغط البخارى

عند إذابة مادة صلبة غير متطايرة (مثل : السكر) فى سائل نقى (مذيب) ، فإن الضغط البخارى المحلول سوف يصبح أقل منه للسائل النقى . وكلما زادت كمية المادة المذابة ، زاد الانخفاض الحادث فى الضغط البخارى للمحلول .

فإذا كان لدينا محلول مخفف مكون من مادة صلبة غير متطايرة (B) ذائبة فى سائل نقى (A) ، فإن الضغط البخارى للسائل النقى نرمز له بالرمز  $(P^0)$  ، والضغط البخارى للسائل فى المحلول نرمز له  $(P)$  . كذلك فإن الكسر الجزيئى للمذيب يكون  $(X_1)$  ، بينما الكسر الجزيئى للمذاب هو  $(X_2)$  . ويتطبيق قانون راوالت على هذا المحلول ، حيث إن الانخفاض النسبى فى الضغط البخارى للمذيب يساوى الكسر الجزيئى للمذاب ، يمكن كتابة العلاقة التالية :

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = X_2 \quad (1)$$

(من ذلك يتضح أن الانخفاض فى الضغط البخارى لمذيب نقى يعتمد فقط على التركيز، ولا يعتمد على طبيعة المادة) .

ولكن ، ومن تعريف الكسر الجزيئى ، فإن :

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (2)$$

حيث  $n_1$  و  $n_2$  هما عددا جزيئات المذيب والمذاب على الترتيب .

ويمكن صياغة العلاقة السابقة على النحو التالى :

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \quad (3)$$

وفى حالة المحاليل المخففة يمكن إهمال " $n_2$ " بالنسبة إلى " $n_1$ " ، وبهذا تصبح هذه العلاقة كما يلي :

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{n_2}{n_1} \quad (4)$$

ويمكن حساب " $n$ " بدلالة وزن المادة بالجرام ( $w$ ) ، ووزنها الجزيئى ( $M$ ) ، طبقا للمعادلة التالية :

$$n = \frac{W}{M} \quad (5)$$

وبناءً على ذلك ، فإن :

$$n_1 = \frac{W_1}{M_1} \quad \text{و} \quad n_2 = \frac{W_2}{M_2}$$

وبالتعويض عن قيم  $n_1$  ،  $n_2$  :

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{W_2}{M_2} + \frac{W_1}{M_1} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\therefore \frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{W_2}{M_2} \times \frac{M_1}{W_1} \quad \dots\dots\dots (7)$$

حيث :  $M_1$  و  $M_2$  هما الوزن الجزيئى للمذيب والمذاب على الترتيب .

و  $W_1$  و  $W_2$  هما الوزن بالجرام للمذيب والمذاب على الترتيب .

ومن المعادلة السابقة ، يتضح أنه يمكن تعيين الوزن الجزيئى لمادة مجهولة بمعلومية مقدار الانخفاض النسبى فى الضغط البخارى للمذيب ؛ نتيجة إذابة كمية معلومة من المذاب فى كمية معلومة من مذيب معلوم الوزن الجزيئى له .

مثال : (1)

عند إذابة 3.5 جم من مذاب غير متطاير فى 100 جم من الماء ، كانت قيمة الضغط البخارى المحلول تساوى 31.71 مم ز عند  $30^\circ\text{C}$  . احسب الوزن الجزيئى الجرامى للمذاب ، علماً بأن ضغط بخار الماء النقى عند  $30^\circ\text{C}$  يساوى 31.82 مم ز .

الحل :

$$\begin{array}{ll} W_1 = 100 \text{ gm} & M_1 = 18 \\ W_2 = 3.5 \text{ gm} & M_2 = ? \\ P = 31.71 & P^0 = 31.82 \end{array}$$

وبالتعويض فى المعادلة :

$$\begin{aligned} \frac{P^0 - P}{P^0} &= \frac{W_2}{M_2} \times \frac{M_1}{W_1} \\ \frac{31.82 - 31.71}{31.82} &= \frac{3.5}{M_2} \times \frac{18}{100} \\ \frac{0.11}{31.82} &= \frac{3.5}{M_2} \times \frac{18}{100} \\ M_2 &= \frac{3.5}{0.11} \times \frac{18}{100} \times 31.82 = 182.24 \\ M_2 &\approx 182 \end{aligned}$$

مثال : (2)

إذا كان الضغط البخارى للماء النقى هو 25.21 مم ز عند درجة حرارة  $26^\circ\text{C}$  . فما الضغط البخارى لمحلول يحتوى على 20 جم من الجلوكوز ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) فى 70 جم من الماء ؟

الحل :

$$W_1 = 70 \text{ gm}$$

$$W_2 = 20 \text{ gm}$$

$$M_1 = M_{H_2O} = 2 \times 1 + 16 = 2 + 16 = 18$$

$$M_2 = M_{C_6H_{12}O_6} = 6 \times 12 + 12 \times 1 + 6 \times 16 \\ = 72 + 12 + 96 = 180$$

$$P^0 = 25.21 \text{ mm Hg} \quad \text{و} \quad P = ?$$

$$\frac{P^0 - P}{P^0} = \frac{W_2}{M_2} \times \frac{M_1}{W_1}$$

$$P^0 - P = \frac{W_2}{M_2} \times \frac{M_1}{W_1} \times P^0$$

$$P^0 - P = \frac{20}{180} \times \frac{18}{70} \times 25.21$$

$$P^0 - P = 0.72$$

$$P = P^0 - 0.72$$

$$P = 25.21 - 0.72$$

$$P = 24.49 \text{ mm Hg}$$

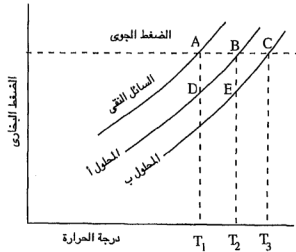
## 2 - الارتفاع في نقطة الغليان

إذا خبطنا الضغط الواقع فوق سائل ما عند ضغط معين (واحد جوى) ، فإنه في هذه الحالة يمكن رفع درجة حرارة السائل ؛ حتى يصل إلى درجة يصبح عندها ضغطه البخارى مساوياً للضغط الواقع على السائل . وعند هذه الدرجة يتبخر السائل بحرية تماماً (أى يتحول إلى الحالة الغازية) . وإذا نرى فقاقيع بخار السائل تتكون بداخله ، وتصعد إلى السطح وتهرب في النهاية على هيئة بخار . وهذه الدرجة تسمى درجة غليان السائل . وتعرف نقطة الغليان لسائل بأنها درجة الحرارة ، التي يصبح عندها الضغط البخارى للسائل مساوياً للضغط الواقع عليه .

فإذا كان الضغط الخارجى هو الضغط الجوى ، فإن نقطة الغليان هي نقطة الغليان المعتادة . أما إذا خفض الضغط الواقع على السائل ، فإن السائل سيغلى عند درجة حرارة منخفضة عن درجة غليانه المعتادة . أما إذا زاد الضغط الواقع على السائل عن الضغط الجوى ، فإن نقطة الغليان سوف ترتفع ، وإذا رسمنا رسماً بيانياً يبين تغير الضغط البخارى لسائل بتغير الضغط الواقع عليه .. فإن الرسم سيبين أيضاً تغيراً في درجة الغليان للسائل بتغير الضغط الواقع عليه .

وعند إذابة مادة غير متطايرة في مذيب معين ، فإن الضغط البخاري المحلول ينخفض ، ويزداد على ذلك ارتفاع نقطة غليانه ، ويعرف الفرق بين نقطة غليان السائل النقي ودرجة غليان محلوله ( $\Delta t_b$ ) بالارتفاع في نقطة الغليان .

وتبين المنحنيات في شكل (1-6) التغير في الضغط البخاري للسائل النقي ومحاليله بتغير درجة الحرارة . ويلاحظ أن السائل النقي يغلي عند " $t_1$ " ، لأن ضغطه البخاري عندها يصبح مساوياً للضغط الجوي ، بينما يلاحظ أن المحلول (أ) يغلي عند " $t_2$ " وهي أعلى من " $t_1$ " . كما يلاحظ أن المحلول (ب) يغلي عند " $t_3$ " ، وهي أعلى من " $t_1$ " و " $t_2$ " [تركيز المذاب في المحلول (ب) أكبر منه في المحلول (أ)]



شكل (1-6) : التغير في الضغط البخاري للسائل النقي ومحاليله .

ونظراً لأن الفرق في الضغط البخاري بالنسبة للمحاليل المخففة لا يكون كبيراً ، فإنه يمكن اعتبار

المنحنيات السابقة وكأنها خطوط متوازية ، وبذلك يصبح :

$$\frac{AD}{AE} = \frac{AB}{AC} \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$\frac{P^0 - P_1}{P^0 - P_2} = \frac{t_0 - t_1}{t_0 - t_2} = \frac{t_1 - t_0}{t_2 - t_0} \quad \dots\dots\dots (9)$$

$$\frac{(\Delta P)_1}{(\Delta P)_2} = \frac{(\Delta t)_1}{(\Delta t)_2} \quad \dots\dots\dots (10)$$

$$\frac{\left(\frac{\Delta P}{P^0}\right)_1}{\left(\frac{\Delta P}{P^0}\right)_2} = \frac{(\Delta t)_1}{(\Delta t)_2} \quad (11)$$

$$\therefore \frac{\Delta P}{P^0} \propto \Delta t \quad (12)$$

ومن قانون راوولت :

$$\frac{\Delta P}{P^0} = X_2 \quad (13)$$

[حيث  $X_2$  هي الكسر الجزيئي للمذاب في المحلول (l)] .

$$\therefore \Delta t \propto X_2 \quad (14)$$

$$\Delta t = K_b \cdot X_2 \quad (15)$$

وهناك علاقة طردية بين الكسر الجزيئي للمذاب ( $X_2$ ) ، والتركيز المولالي له (m) ، وهو ما يمكن أن يعبر عنه رياضياً :

$$X_2 \propto m \quad (16)$$

وعلى ذلك ، فإن :

$$\Delta t = K_b \cdot m \quad (17)$$

حيث " $K_b$ " ثابت يسمى ثابت ارتفاع درجة الغليان المولالي (أى الارتفاع في نقطة الغليان لمحلول

تركيزه واحد مولال) .

و" $m$ " ترمز إلى المولاليتى للمادة الذائبة في المحلول ؛ أى إلى عدد المولات في واحد كيلوجرام من المذيب .

ويمكن كتابة " $m$ " على الصورة التالية :

$$m = \frac{W_2}{M_2} \cdot \frac{1000}{W_1} \quad (18)$$

وعلى ذلك ، فإن :

$$\Delta t = K_b \frac{W_2}{M_2} \cdot \frac{1000}{W_1} \quad (19)$$

حيث :  $W_1$  و  $W_2$  هما الوزن بالجرام للمذيب والمذاب ، على الترتيب .

و  $M_2$  هي الوزن الجزيئى للمذاب .



ومن المعادلة السابقة ، يمكن تعيين الوزن الجزيئي للمذاب ( $M_2$ ) بمعلومية ثابت الغليان للمذيب المستخدم ووزنه بالجرام ، ووزن المذاب بالجرام .  
ويوضح الجدول (1-6) ثابت ارتفاع نقطة الغليان لبعض المذيبات شائعة الاستخدام .

جدول (1-6) : ثابت ارتفاع نقطة الغليان لبعض المذيبات شائعة الاستخدام .

المذيب	رمزه الكيميائي	درجة الغليان العادية(°C)	ثابت ارتفاع درجة الغليان $K_b(^{\circ}\text{C}/m)$
الماء	$\text{H}_2\text{O}$	100.00	0.512
البنزين	$\text{C}_6\text{H}_6$	80.15	2.63
رابع كلوريد الكربون	$\text{CCl}_4$	76.50	5.03
كلوريد فلوروم	$\text{CHCl}_3$	60.20	3.63
الإيثانول	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	78.40	1.19
الميثانول	$\text{CH}_3\text{OH}$	64.70	0.83
أستون	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	65.50	1.73

مثال : (3)

أذيب (0.3 gm) من مذاب مجهول غير قابل للتطاير في (30 gm) من رابع كلوريد الكربون ، وكانت نقطة غليان المحلول أعلى بمقدار ( $0.392^{\circ}\text{C}$ ) من نقطة غليان رابع كلوريد الكربون النقي .  
احسب الوزن الجزيئي للمذاب .

[علماً بأن ثابت غليان رابع كلوريد الكربون هو :  $K_b = 5.02^{\circ}\text{C}$ ]

الحل :

$$W_1 = 30 \text{ gm}$$

$$M_2 = ?$$

$$W_2 = 0.3 \text{ gm}$$

$$K_b (\text{cc}_l) = 5.02$$

$$\Delta t = 0.392^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t = K_b \cdot \frac{W_2}{W_1} \cdot \frac{1000}{M_2}$$

$$M_2 = K_b \cdot \frac{W_2}{W_1} \cdot \frac{1000}{\Delta t}$$

$$K_b = 0.512 \cdot \frac{0.3}{30} \cdot \frac{1000}{0.392}$$

$$K_b = 123.06$$

$$K_b = 123$$

مسئال (4) :

أنتيت (5.0 gm) من الجلوكوز ( $C_6H_{12}O_6$ ) فى (72.8 gm) من  $H_2O$  ،  
احسب الارتفاع فى نقطة غليان المحلول ، علماً بأن ثابت غليان  $H_2O$  هو  $K_b = 0.512^\circ C$  .

الحل :

$$W_1 = 72.8 \text{ gm} \quad \text{و} \quad K_b(H_2O) = 0.512^\circ C$$

$$W_2 = 5.0 \text{ gm}$$

$$W_1 = n_1 M_1 \quad \text{و} \quad W_2 = n_2 M_2$$

$$= 72 + 12 + 96 = 180$$

$$\Delta T_b = K_b \cdot \frac{W_2}{W_1} \cdot \frac{1000}{M_2}$$

$$\Delta T_b = 0.512 \cdot \frac{5.0}{72.8} \cdot \frac{1000}{180}$$

$$\Delta T_b = 0.195^\circ C$$

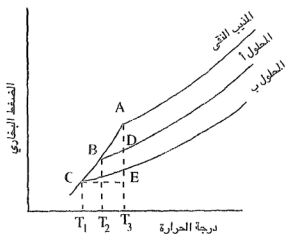
### 3- الانخفاض فى نقطة التجمد

عند إذابة مادة غير متطايرة فى مذيب نقي ، فإن نقطة تجمد المحلول تكون أقل من نقطة تجمد المذيب النقي ، ويعرف ذلك بالانخفاض فى نقطة التجمد ( $\Delta T_f$ ) ، ويسمى هذا الانخفاض الذى يحدث فى نقطة التجمد المذاب .

وتعرف نقطة التجمد لمحلول بأنها درجة الحرارة التى يكون عندها المحلول فى حالة اتزان مع المذيب المتجمد ، حيث يتساوى الضغط البخارى لكل من السائل والصلب .

ويوضح شكل (6 - 2) بعض المنحنيات التى تبين تغير الضغط البخارى مع درجة الحرارة عند ذوبان التجمد ، ويتضح من هذه المنحنيات أن الانخفاض فى نقطة تجمد محلول (من مادة غير متطايرة) ، يتناسب طرئياً مع تركيز المذاب .

وبلاحظ أن السائل النقي يتجمد عند درجة حرارة ( $T_0$ ) ، بينما يتجمد المحلول ( $T_1$ ) عند درجة حرارة أقل هى ( $T_1$ ) ، كما يتجمد المحلول (ب) عند درجة حرارة ( $T_0$ ) ، وفى أقل من ( $T_1$ ) ، [  $(T_1) < (T_0)$  ] ، يتجمد على تركيز من المذاب أعلى منه فى حالة المحلول ( $T_1$ ) .



شكل (2-6) : تغير الضغط البخاري مع درجة الحرارة عند نقاط التجمد.  
ونظراً لأن الفرق في الضغط البخاري بالنسبة للمحاليل المخففة لا يكون كبيراً ، فإنه يمكن اعتبار المنحنيات السابقة ، وكأنها خطوط متوازية ، وحيث إن المثلثين : (AFC) و (AGE) متشابهان ، فإن :

$$\frac{AC}{FC} = \frac{AE}{GE} \quad \dots\dots\dots (20)$$

أيضاً ، فإن المثلثين (BFC) و (DGE) متشابهان ، وعلى ذلك :

$$\frac{BC}{FC} = \frac{DE}{GE} \quad \dots\dots\dots (21)$$

ويطرح المادلتين السابقتين ، فإن :

$$\frac{AC - BC}{FC} = \frac{AE - DE}{GE} \quad \dots\dots\dots (22)$$

$$\therefore \frac{AB}{FC} = \frac{AD}{GE} \quad \dots\dots\dots (23)$$

وبالأسلوب نفسه الذي تم عند معالجة الارتفاع في نقطة التليان ، نحصل على:

$$\Delta t_f = K X_2 \quad \dots\dots\dots (24)$$

حيث "Δ t<sup>""</sup> تمثل الانخفاض في نقطة تجمد المحلول عنه للساكن النقي وأيضاً ، فإنه يمكن التمييز عن الكسر الجزيئي للمذاب بدلالة المولالية

$$\Delta t_f = K_f \cdot "m" \quad \dots\dots\dots (25)$$

وبالتعويض عن قيمة "m" [كما تم تعريفها سابقاً]

$$\Delta t_f = K_f \cdot \frac{W_2}{W_1} \cdot \frac{1000}{M_2} \quad \dots\dots\dots (26)$$

حيث يعرف  $K_f$  بأنه ثابت الانخفاض المولالى لنقطة التجمد.  
ومن المعادلة السابقة يمكن تعيين الوزن الجزيئى للمذاب ( $M_2$ ) .  
ويوضح الجدول (6 - 2) ثابت الانخفاض المولالى لنقطة التجمد لبعض المذيبات شائعة الاستخدام .

جدول (6-2) : ثابت الانخفاض المولالى فى نقط التجمد  
لبعض المذيبات شائعة الاستخدام

المذيب	رمزه الكيميائى	نقطة تجمده العادية(°C)	ثابت انخفاض نقطة التجمد $K_b(^{\circ}\text{C}/\text{m})$
الماء	$\text{H}_2\text{O}$	00.00	1.86
البنزين	$\text{C}_6\text{H}_6$	5.50	5.12
كلوروفورم	$\text{CHCl}_3$	-63.50	4.68
حمض الخليك	$\text{CH}_3\text{COOH}$	16.70	3.90
نفتالين	$\text{C}_{10}\text{H}_8$	80.20	6.90
كافور		178.40	37.70
ثنائى فينيل		70.00	8.10

مثال : (5)

إذا كانت نقطة تجمد محلول مكون بإذابة (3.0 gm) من مادة ما فى (100 gm) من البنزين هى  $(4.50^{\circ}\text{C})$  .  
احسب الوزن الجزيئى للمادة المذابة ، إذا كان البنزين النقى يتجمد عند  $(5.50^{\circ}\text{C})$  ، علماً بأن ثابت التجمد للبنزين هو  $(K_f = 5.12^{\circ}\text{C})$  .

الحل :

$$\begin{aligned} W_1 &= 100 \text{ gm} & t_0 &= 5.50^{\circ}\text{C} \\ W_2 &= 3.0 \text{ gm} & t_1 &= 4.50^{\circ}\text{C} \\ K_f &= 5.12^{\circ}\text{C} & M_2 &= ? \\ \Delta t_f &= t_0 - t_1 = 5.50 - 4.50 = 1.0^{\circ}\text{C} \\ \Delta t_f &= K_f \cdot \frac{W_2}{W_1} \cdot \frac{1000}{M_2} \\ M_2 &= K_f \cdot \frac{W_2}{W_1} \cdot \frac{1000}{\Delta T_f} \end{aligned}$$

$$M_2 = 5.12 \times \frac{3.0}{100} \times \frac{1000}{1.0}$$

$$M_2 = 153.6$$

مثال: (6)

محلول يحتوى على (4.32 gm) من النفثالين ( $C_{10}H_8$ ) مذابة في (150 gm) من إيثيلين ثنائى البروميد يتجمد عند درجة حرارة ( $-9.79^\circ C$ ) فإذا كانت درجة تجمد إيثيلين ثنائى البروميد هي ( $-7.13^\circ C$ ) .

احسب ثابت التجمد ( $K_f$ ) للإيثيلين ثنائى البروميد .

الحل :

$$W_1 = 150.0 \text{ gm} \quad t_0 = -7.13^\circ C$$

$$W_2 = 4.32 \text{ gm} \quad t_1 = -9.79^\circ C$$

$$K_f = ? \quad M_2 = 128$$

$$M_2 = M_{C_{10}H_8} = 10 \times 12 + 8 \times 1$$

$$= 120 + 8 = 128$$

$$\Delta t = t_0 - t_1 = (-7.13) - (-9.79)$$

$$= -7.13 + 9.79$$

$$\Delta t_f = 2.66^\circ C$$

$$\Delta t_f = K_f \times \frac{W_2}{W_1} \times \frac{1000}{M_2}$$

$$K_f = \Delta t_f \times \frac{M_2 \times W_1}{W_2 \times 1000}$$

$$K_f = \frac{2.66 \times 128 \times 150.0}{4.32 \times 1000}$$

$$K_f = 11.82^\circ C$$

#### 4- الخاصية الأسموزية (الضغط الأسموزي)

تعد هذه الخاصية من الخواص المجمعمة للمحاليل المخففة ، أى إنها من الخواص التى تعتمد على عدد الجزيئات أو الأيونات الموجودة فى محلول ما ، ولا تعتمد على نوع المادة وخواصها .

فعد إذابة مادة صلبة غير متطايرة فى مذيب نقى ، وفصلنا بين هذا المحلول والمذيب النقى بواسطة غشاء شبه منفذ (semipermeable membrane) ، الذى يسمح بمرور جزيئات المذيب ولا يسمح بمرور جزيئات المذاب خلال هذا الغشاء ، فإن المحلول يصبح مخففاً ، وتعرف هذه الظاهرة بالخاصية الأسموزية . وفى حالة وجود مثل هذا الغشاء بين محلولين مختلفى التركيز ، فإن جزيئات الماء سوف تتنفذ خلال الغشاء من المحلول المخفف إلى المحلول الأكثر تركيزاً حتى يتساوى تركيزا المحلولين .

ويمكن إجراء تجربة مبسطة لفهم طبيعة الخاصية الأسموزية باستخدام الجهاز المبين في شكل - 3 -  
 (6) ، حيث يمر الماء خلال الغشاء شبه المنفذ من الغرفة (B) إلى الغرفة (A) ، وهذا يؤدي إلى زيادة حجم  
 المحلول في (A) تدريجياً وتقلص الحجم في (B) ، وينتج عن ذلك ارتفاع السائل في الأنبوبة الشعرية  
 المتصلة بالغرفة (A) ، بينما ينخفض في الأنبوبة الشعرية المتصلة بالغرفة (B) . وبالتالي ينشأ فرق في  
 الضغط بين المحلولين .

ويعتمد هذا الفرق في الضغط على الفرق في ارتفاع السائلين في الأنبوبيتين الشعريتين ( $\Delta h$ ) ،  
 ويسمى الفرق في الضغط بين الغرفتين عند الاتزان بالضغط الأسموزي للمحلول (Osmotic pressure) ،  
 ويرمز له بالرمز ( $\Pi$ ) .

ويتناسب الضغط الأسموزي ( $\Pi$ ) لمحلول ما مع التركيز المولاري (M) للمادة المذابة .

$$\therefore \Pi \propto M \quad \dots\dots\dots (27)$$

$$\Pi = KM \quad \dots\dots\dots (28)$$

ويعد المقدار الثابت "K" دالة لدرجة الحرارة . وفي حالة المحاليل المخففة فإن قيمته تكون مساوية  
 (RT) ، حيث (R) الثابت العام للغازات ، (T) هي درجة الحرارة المطلقة .

وعلى ذلك فإن :

$$\Pi = MRT \quad \dots\dots\dots (29)$$

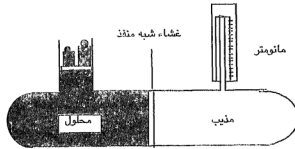
ويمكن وضع المعادلة السابقة في الصورة العامة التالية :

$$\Pi = \frac{n}{V} RT \quad \dots\dots\dots (30)$$

$$\Pi V = nRT \quad \dots\dots\dots (31)$$

وتعرف هذه المعادلة بمعادلة «فانت هوف» ، وهي تشبه معادلة الغاز المثالي :

$$PV = nRT \quad \dots\dots\dots (32)$$



شكل (3-6) : تجربة توضيح ظاهرة الخاصية الأسموزية .

ومن المعروف أن الخاصية الأسموزية تقوم بدور مهم بالنسبة للعمليات الفسيولوجية في النبات  
 والحيوان ، كما في حالة مرور المواد خلال الجدران شبه المنفذة للخلايا الحية ، وعمل الكليتين ، وارتفاع  
 العصير الغذائي في الأشجار .

المعادلة (7) :

البيوتين في الدم عند درجة حرارة الجسم العادية ( $37^{\circ}\text{C}$ ) ، إذا كان الدم يسلك كانه محلول مثالي (0.298atm) ، المثل في الحقيقة .

المعادلة (8) :

$$\Pi = ? \quad \text{و} \quad M = 0.269 \quad \text{و} \quad R = 0.0821$$

$$T = 37 + 273 = 310 \text{ K}$$

$$\Pi = MRT$$

$$\Pi = 0.269 \times 0.0821 \times 310$$

$$\Pi = 7.53 \text{ atm}$$

المعادلة (9) :

المعادلة (9) : البيوتين في الدم (30.0 gm) من البيوتين في لتر واحد ، فإذا كان الضغط الاسموزي للمحلول (0.0167 atm) عند ( $25^{\circ}\text{C}$ ) .  
المعادلة (10) : البيوتين في الدم (30.0 gm) من البيوتين في لتر واحد ، فإذا كان الضغط الاسموزي للمحلول (0.0167 atm) عند ( $25^{\circ}\text{C}$ ) .

المعادلة (11) :

$$\Pi = 0.0167 \text{ atm} \quad \text{و} \quad V = 1 \text{ Liter}$$

$$W = 30.0 \text{ gm} \quad \text{و} \quad M = ?$$

$$R = 0.0821$$

$$T = 25 + 273 = 298 \text{ K}$$

$$\Pi V = nR$$

$$\Pi V = \frac{W}{M} RT$$

$$M = \frac{WRT}{\Pi V}$$

$$M = \frac{30.0 \times 0.082 \times 298}{0.0167 \times 1}$$

$$M = 4.39 \times 10^4$$

وبالتالي نجد أن:

في دراسة الخواص الجمعية للمحاليل المخففة ، وجد أن هناك تطابقاً بين القيم المشاهدة عملياً والقيم المحسوبة نظرياً تلك الخواص للمحاليل الواد غير الإلكترونية ، مثل : السكر ، ولكن في حالة محاليل المواد الأيونية ، مثل : كلوريد الصوديوم ، فقد وجد أن هناك اختلافاً بين تلك القيم المشاهدة بالتجربة والمحسوبة نظرياً .

وطبقاً للنظرية الأيونية لأرهينيوس ، فإن محلول كلوريد الصوديوم ، NaCl ، يحتوى على أيون موجب ( $\text{Na}^+$ ) ، وأيون سالب ( $\text{Cl}^-$ ) ، حيث إنه فى هذه الحالة يزداد عدد الجسيمات الموجودة بالفعل (وهو فى هذه الحالة يصبح «2») عن ذلك العدد المحسوب نظرياً (وهو جزئ واحد من كلوريد الصوديوم) ؛ مما يتسبب فى زيادة قيم الخواص المقاسة عملياً عن تلك المحسوبة نظرياً .

ولقد أدخل «فانت هوف» عاملاً يسمى «معامل فانت هوف» ، وظيفته تصحيح الأخطاء الناشئة عن تجمع الجزيئات أو انحلالها المائى ، ويرمز له بالرمز « $i$ » ، وهو يساوى النسبة بين قيمة الخاصية المشاهدة عملياً وتلك المحسوبة نظرياً .

$$(33) \quad i = \frac{\text{قيمة الانخفاض المشاهد في درجة التجمد}}{\text{قيمة الانخفاض المحسوب في درجة التجمد}}$$

$$(34) \quad i = \frac{\text{قيمة الضغط الأسموزي المشاهدة عملياً}}{\text{قيمة الضغط الأسموزي المحسوب نظرياً}}$$

$$(35) \quad i = \frac{\text{قيمة الارتفاع في درجة الغليان المشاهدة بالتجربة}}{\text{قيمة الارتفاع في درجة الغليان المحسوبة نظرياً}}$$

$$(36) \quad i = \frac{\text{قيمة الانخفاض في الضغط البخاري المقاس عملياً}}{\text{قيمة الانخفاض في الضغط البخاري المحسوب نظرياً}}$$

$$(37) \quad i = \frac{\text{قيمة الوزن الجزيئي المقاس بالتجربة}}{\text{قيمة الوزن الجزيئي المحسوب نظرياً}}$$

وكما ذكرنا من قبل ، فإن الضغط الأسموزي يمكن حسابه من المعادلة العامة :

$$\Pi V = nRT \quad (38)$$

ولكن ، تبين أن هذه المعادلة لا تصلح للتطبيق فى حالة محاليل الإلكتروليتات . وقد أضاف العالم «فانت هوف» ما يعرف بـ «معامل فانت هوف» ؛ حتى تصبح المعادلة السابقة صالحة للتطبيق فى حالة محاليل الإلكتروليتات ، وبذلك تصبح المعادلة :

$$\Pi V = i nRT \quad (39)$$

ومن الواضح أن قيمة « $i$ » فى حالة الإلكتروليتات تساوى الوحدة .

مثال: (9)

إذا كان الارتفاع الحادث فى درجة غليان مطول 0.1 مولالى المقاس عملياً لحمض هو  $0.091^\circ\text{C}$  .  
احسب الضغط الأسموزي لهذا المحلول ، علماً بأن مقدار الارتفاع فى درجة الغليان المحسوب نظرياً هو  $0.51^\circ\text{C}$  .



الحل:

$$i \text{ (معامل فانت هوف)} = \frac{\text{الارتفاع في درجة الغليان المقاس عملياً}}{\text{الارتفاع في درجة الغليان المحسوب نظرياً}}$$

$$i = \frac{0.091}{0.51} = 1.78$$

$$\Pi V = i n R T \quad \text{ولكن}$$

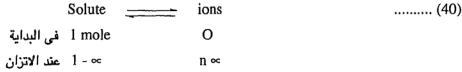
$$\Pi = i \left( \frac{n}{V} \right) R T$$

$$\Pi = 1.78 \times 0.1 \times 0.082 \times 298$$

$$\Pi = 4.36 \text{ atm.}$$

العلاقة بين معامل فانت هوف "i" ودرجة تفكك الإلكتروليت "∞"

نفرض أنه لدينا واحد جزئى من مذاب ، والذي سوف يتفكك فى المحلول ليعطى عدد "n" من الأيونات ، حيث إن درجة تفكك هى "∞"



وبالتالى يصبح العدد الكلى للأجسام الموجودة بالمحلول = ∞ + 1 - n

$$i = \frac{\text{عدد الأجسام الموجودة بالتجربة}}{\text{عدد الأجسام المحسوبة نظرياً}} \quad (41) \dots\dots\dots$$

$$i = \frac{1 - \infty + n\infty}{1} \quad (42) \dots\dots\dots$$

$$i = \frac{1 + \infty (n - 1)}{1} \quad (43) \dots\dots\dots$$

$$\therefore i - 1 = \infty (n - 1) \quad (44) \dots\dots\dots$$

$$\therefore \infty = \frac{i - 1}{n - 1} \quad (45) \dots\dots\dots$$

مثال : (10)

ما الانخفاض فى نقطة التجمد لمحلول (0.005 NHCl) المقاس عملياً ، علماً بأن توصيله النوعى هو  $(2.079 \times 10^{-3} \text{ ohm}^{-1})$  وأن توصيله المكافئ اللانهائى  $(\Lambda_0)$  هو  $426.1 \text{ ohm}^{-1}$  ؟ (الانخفاض فى نقطة التجمد المحسوب نظرياً هو  $0.0093^\circ$ ).

الحل:

يمكن حساب التوصيل المكافئ لهذه المحلول من العلاقة :

$$\Lambda = \frac{\text{التوصيل النوعي} \times 1000}{C}$$

$$\Lambda = \frac{2.079 \times 10^{-3} \times 1000}{0.005} = 415.8 \text{ ohm}^{-1}$$

$$\alpha_c = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad \text{ولكن}$$

$$\alpha_c = \frac{415.8}{426.1} = 0.976$$

$$\alpha_c = \frac{i - 1}{n - 1} \quad \text{ولكن}$$

$$0.976 = \frac{i - 1}{2 - 1}$$

(n = 2) ، حيث إن HCl يتفكك إلى أيونين)

$$\therefore i = 1.976$$

$$i = \frac{\text{قيمة الانخفاض في نقطة التجمد المقاس عملياً}}{\text{قيمة الانخفاض في نقطة التجمد المحسوب نظرياً}}$$

∴ الانخفاض في نقطة التجمد المقاس عملياً =  $i \times$  الانخفاض في نقطة التجمد المحسوب نظرياً

$$0.0093 \times 1.976 =$$

$$0.0184^\circ\text{C} =$$

## أسئلة ومسائل عامة

- 1- وضح ما المقصود بالخاصية المترابطة .
- 2- اذكر وعرف الخواص الأربع المترابطة التي تطرقنا لها في هذا الفصل .
- 3- اذكر أربع خواص غير مترابطة للمحاليل .
- 4- عرف ما المقصود بالانخفاض النسبي للضغط البخارى .
- 5- بين فانت هوف بأن وجود خاصية مترابطة واحدة يعنى وجود الخواص المترابطة الأخرى .  
كيف يمكنك أن تفسر أن وجود انخفاض نسبي لضغط البخار يرافقه انخفاض فى نقطة التجمد ، وارتفاع فى نقطة الغليان .
- 6- ما الضغط الأسموزى عند  $25^{\circ}\text{C}$  لحلول مائى تركيزه  $(2 \times 10^{-3} \text{ M})$  ؟  
عبر عن الضغط فى إيجابتك بالجو .
- 7- محلول يحتوى على (0.228 gm) من مادة مجهولة مذابة فى (14 L) من البنزين ، ويتجمد هذا المحلول عند درجة  $(5.117^{\circ}\text{C})$  ، بينما يتجمد البنزين عند درجة  $(5.449^{\circ}\text{C})$  .  
احسب الوزن الجزيئى للمادة المجهولة ، علماً بأن ثابت التجمد للبنزين هو  $(5.12^{\circ}\text{C})$  .
- 8- الارتفاع فى نقطة غليان محلول يتكون من (0.919 gm) من مادة مجهولة فى (12.1 gm) حمض خليك وجدت تساوى  $(1.08^{\circ}\text{C})$  .  
احسب الوزن الجزيئى للمادة المجهولة ، علماً بأن ثابت غليان حمض الخليك هو  $4.8^{\circ}\text{C}$  .
- 9- (16.5 gm) من مركب مجهول أذيب فى (208 gm) من الكافور ، ووجد أن نقطة تجمد الخليط هى  $(172.81^{\circ}\text{C})$  . فإذا كان الكافور يتجمد تحت الظروف نفسها عند درجة  $(175.74^{\circ}\text{C})$  .  
احسب الوزن الجزيئى للمادة المجهولة ، علماً بأن ثابت التجمد للكافور هو  $(39.70^{\circ}\text{C})$  .
- 10- محلول مادة مجهولة يحتوى على (0.46 gm) فى (250 ml) من الماء ، الضغط الأسموزى له يساوى (0.05 atm) .  
ما الوزن الجزيئى للمادة المجهولة ؟
- 11- عند إذابة (0.592 gm) من مادة ما فى (14.8 gm) من الماء كانت نقطة غليان المحلول  $(100.36^{\circ}\text{C})$  .  
احسب الوزن الجزيئى للمادة المذابة ، إذا كان ثابت نقطة الغليان للماء هو  $(5.2^{\circ}\text{C})$  .



## الفصل السابع

### حركية (كيناتيكية) وآلية (ميكانيكية) التفاعلات الكيميائية

---

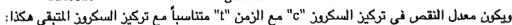
- ◆ سرعة التفاعل الكيميائي.
- ◆ الطرق العملية المستخدمة في دراسة حركية التفاعلات.
- ◆ رتبة التفاعل.
- ◆ جزئية التفاعل.
- ◆ ميكانيكية التفاعل الكيميائي.
- ◆ طرق تعيين ثابت السرعة في التفاعلات أحادية الرتبة.
- ◆ تعيين ثابت السرعة لتفاعل ثنائي الرتبة.
- ◆ المعادلات التكاملية للتفاعلات ثلاثية الرتبة.
- ◆ التفاعلات المتعاكسة.
- ◆ تأثير الحرارة على سرعة التفاعل.
- ◆ الطاقة الفعالة.
- ◆ نظريات معدل التفاعل الكيميائي.
- ◆ التعبير الترموديناميكي لمعادلة السرعة.
- ◆ الحفز
- ◆ أسئلة ومسائل عامة .





حيث إن  $[A] \equiv C_A$  هي التركيز المولارى للمتفاعل A ، وعليه فيمكن التعبير عن سرعة التفاعل r بإحدى القيم التالية :

فلنأخذ في الاعتبار أثناء دراستنا هذه أن الحجم يكون ثابتا ، وأن وحدات  $r$  هي  $\text{mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$  وقد أمكن التعبير عن سرعة التفاعل كـ  $r$  ، من دراسة تحول السكر في وسط حمضي ومائي ، ينتج التغير في قراءة البولاريمتر .



ويسمى الثابت  $k_1$  ثابت السرعة النوعي للتفاعل ، ويتكامل المعادلة (6) للسرعة نحصل على :

$$\ln c = -k_1 t + \text{constant} \quad \dots (7)$$

وتكتب المعادلة (7) في الصورة التالية :

أولاً

$$c = c_0 e^{-k_1 t} \quad \dots (9)$$

الطرق العملية المستخدمة في دراسة حركة التفاعلات :

تتطلب التجارب العملية لتعيين سرعة التفاعل وجود ثرموستات لحفظ درجة الحرارة، وكذا ساعة إيقاف دقيقة لقياس زمن التفاعل. ومن الصعوبة بمكان تعيين تركيز المتفاعل أو الناتج (c) عند زمن قدره (t)، بأخذ عينات من وسط التفاعل. ولكن الطريقة المثلى للقياس هي الطريقة المستمرة، بتعيين خاصية فيزيائية، لا تتطلب أخذ عينات من وسط التفاعل، ولكن يتم القياس في الوسط ذاته، وتوجد طرق فيزيائية عديدة لذلك القياس، منها على سبيل المثال:

- (1) قياس طيف الامتصاص والتحليل اللوني ،  
(2) قياس ثابت العزل ،  
(3) قياس معامل الانكسار .



(4) الطريقة الديالوميترية التي تعبر عن التغير في الحجم أثناء التفاعل .

(5) التغير في الضغط المصاحب لبعض التفاعلات الغازية .

### رتبة التفاعل :

تتضمن النتائج العملية للقياسات الكيناتيكية تركيزات المتفاعلات والنواتج ، عند مختلف الأزمنة ، مع مراعاة ثبات الحرارة خلال التفاعل . والتعبيرات النظرية لسرعة التفاعل هي دوال لتركيزات المواد المتفاعلة ، وأحياناً لتركيزات النواتج ، وهي معادلات تفاضلية من النوع :

$$\frac{dc_i}{dt} = f(c_1, c_2, \dots, c_n)$$

وفي معظم الأحيان تكون السرعة متناسبة ، مع النقص في تركيز المتفاعل (A) .

$$-\frac{dc}{dt} = K \cdot C_A^a \cdot C_B^b \cdot \dots \cdot C_N^n \quad \dots (10)$$

ورتبة التفاعل هي عبارة عن المجموع الجبري لأسس تركيزات المتفاعلات المبين في معادلة أو قانون السرعة ، وعليه .. يكون تفاعل مثل انحلال خامس أكسيد النيتروجين .



يتبع القانون :

$$\frac{-d[N_2O_5]}{dt} = K_1 [N_2O_5]$$

ويعبر عن التركيز بالقوس المربع ، وهذا التفاعل يكون أحادي الرتبة ، أما انحلال ثاني أكسيد

النيتروجين الذي يتبع التفاعل التالي :

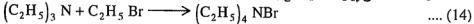


ويكون قانون السرعة لهذا التفاعل هو :

$$-\frac{d[NO_2]}{dt} = K[NO_2]^2 \quad \dots (13)$$

وبالتالي فهو تفاعل ثنائي الرتبة

أما تفاعل اتحاد ثلاثي إيثيل الأمين مع بروميد الإيثيل في البنزين :



ويكون قانون السرعة له هو :

$$\frac{-d[C_2H_5 Br]}{dt} = K_2 [C_2H_5 Br] [(C_2H_5)_3 N] \quad \dots (15)$$

ويكون التفاعل ثنائي الرتبة

أما تفاعل الانحلال الحراري للأسيثالدهيد في وسط غازي عند 720°K :



فيكون قانون السرعة هو :

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = K^1 [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad (17) \dots$$

وتكون رتبة التفاعل هي (3/2) . وهكذا لا يشترط أن تكون رتبة التفاعلات أعداداً صحيحة ، ويمكن لرتبة التفاعل أن تساوى صفراً أو كسراً عددياً . ولا توجد علاقة بين رتبة التفاعل ومعادلة التفاعل ؛ فعلى سبيل المثال تتشابه تفاعلات انحلال كل من خامس أكسيد النيتروجين وثاني أكسيد النيتروجين ، ولكن لهم رتبة مختلفة .

وتختلف وحدات ثابت السرعة باختلاف رتبة التفاعل ؛ فعلى سبيل المثال فى التفاعلات أحادية الرتبة ، تكون معادلة السرعة هي :

$$-\frac{d c}{dt} = k_1 c \quad (18) \dots$$

$$\frac{(mol / dm^{-3} s^{-1})}{(mol / dm^{-3})} = s^{-1}$$

تكون وحدات  $k_1$  هي  $s^{-1}$

وهكذا لتفاعل رتبته  $n$  ، تكون وحدات  $k$  هي :

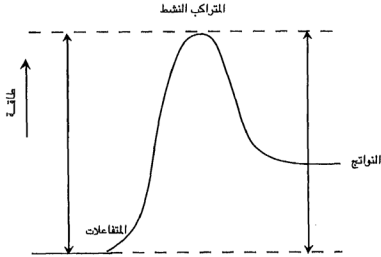
$$(time)^{-1} (Concentration)^{1-n}$$

### جزيئية التفاعل :

توجد تفاعلات كيميائية ، تتم على خطوات وكل خطوة تعتبر تفاعلاً ، وكان سائداً فيما سبق أن هناك توافقاً بين الجزيئية ورتبة التفاعل ؛ بمعنى أن التفاعل أحادى الجزيئية يكون أحادى الرتبة . ولقد تبين أن هناك تعبيراً أدق لجزيئية التفاعل ، وقد استخدم هذا التعبير للدلالة على خط سير التفاعل ، وفى دراسة لاتحاد أكسيد النيتريك والأوزون كان التفاعل كالتالى :



فعندما يصطدم جزيء (NO) مع جزيء ( $\text{O}_3$ ) بطاقة عالية ، يمكن لجزيء (NO) أن يستحوذ على ذرة (O) ، ويستكمل التفاعل فيما بعد . وهذا التفاعل يشتمل على جزيئين ، وبالتالي يكون ثنائى الجزيئية ، وسوف يتضح فيما بعد أنه لكى يحدث تفاعل ما ، فإن الجزيئات المتفاعلة لابد لها أن ترتفع إلى مستوى طاقة وضع عالية ، ويقال حينئذ إن الجزيء تنشط ويكون متراكباً معقداً ، وتتضح هذه العملية من الرسم البيانى ، والموضح بالشكل (7 - 1) .



شكل (1-7) : طاقة الوضع للمتفاعلات والناتج والمترابك النشط .

يتضح من الرسم أن كلاً من المتفاعلات والناتج تمتلك طاقة وضع منخفضة ، في حين أن المترابك المعقد أو النشط له طاقة وضع عالية . والجزيئية للتفاعل هي عدد جزيئات المتفاعلات المستخدمة لتكوين المترابك النشط ، ففي التفاعل الحالي يتكون المترابك من جزيئين ، هما :  $(NO + O_3)$  ، ويكون التفاعل ثنائي الجزيئية . وقد أثبت التجارب أن سرعة اتحاد جزيء  $(NO)$  مع  $(O_3)$  ، تسير وفقاً لقانون السرعة التالي :

$$-\frac{d[NO]}{dt} = K_2 [NO] [O_3] \quad \dots (20)$$

وهذا التفاعل يكون ثنائي الرتبة .

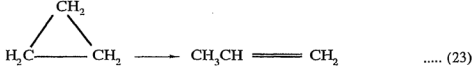
والمثال على التفاعلات أحادية الجزيئية هي التحلل الإشعاعي للعناصر المشعة ، فالتحلل الإشعاعي لعنصر الراديوم يتم بالصورة التالية :



يتفكك عنصر الراديوم معطياً عنصر الرادون وتتطلق إشعاعات ألفا . وفي هذا التفاعل تتفكك ذرة واحدة ، ويسمى التفاعل مجازاً تفاعلاً أحادي الجزيئية ، وتكون رتبة التفاعل أحادية ، من قانون السرعة التالي :

$$-d C_{Ra} / dt = K_1 C_{Ra} \quad \dots (22)$$

ومن أمثلة التفاعلات أحادية الجزيئية تفاعلات الأزمرة ، وتفاعلات التحلل أحادية الجزيئية ؛ فازمرة البروبان الحلقي إلى بروبين [تحول مركب حلقي إلى مركب خطي يحتوى على رابطة ثنائية] ، تتم كالتالى :



### ميكانيكية (آلية) التفاعل الكيميائي :

تعنى ميكانيكية التفاعل الخطوات التى يشتمل عليها التفاعل ، والتى تؤدى فى النهاية إلى إجمالى التغير الكيميائي ، والذي يكون محل دراسة كيناتيكية .  
فعلى سبيل المثال يكون التفاعل الغازى المتجانس التالى :



لا يمكن التكهّن بقانون السرعة بمجرد النظر إلى المعادلة الكيميائية ، إذا كان التفاعل من النوع ثنائى الجزيئية .. فإنه من المتوقع أن يكون ثنائى الرتبة ، ويتبع قانون السرعة التالى :

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = K_2 [\text{O}_3]^2 \quad \dots (25)$$

ولكن التجربة العملية أثبتت أن قانون السرعة لذلك التفاعل ، هو على النحو التالى:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = \frac{K_a [\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} \quad \dots (26)$$

وبناءً عليه ، اقترحت ميكانيكية التفاعل لتكون على النحو التالى :



خطوة بطيئة

ويكون التحلل العكسى لغاز الأوزون والممثل بالمعادلة (27) سريعاً ، ويؤدى إلى التركيز المتزن لذرات الأكسجين .

$$[\text{O}] = \frac{K [\text{O}_3]}{[\text{O}_2]} \quad \dots (29)$$

حيث K ثابت الاتزان للتفاعل ، وهو عبارة عن  $k_1 / k_{-1}$  ، وبذلك تكون الخطوة (28) هى الخطوة المحددة ل سرعة التفاعل ، حيث إنها هى الخطوة البطيئة .  
وتعطى السرعة الكاملة لتحلل الأوزون بالعلاقة التالية :

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2 [\text{O}] [\text{O}_3] = \frac{k_2 K [\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]} \quad \dots (30)$$

$$\text{حيث } K = k_2$$

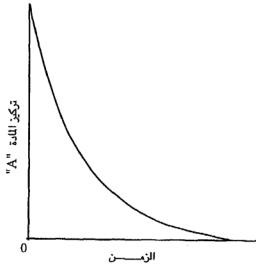
وعليه .. فإن الميكانيكية الموضوعية للتفاعل توصل إلى قانون السرعة نفسه ، الذى حصلنا عليه من التجربة ، وهذا التوافق يدل على صحة الميكانيكية المقترحة للتفاعل .

### تعيين رتبة التفاعل وثابت السرعة :

قوانين السرعة المستخدمة هى عبارة عن معادلات تفاضلية . وإذا رسمنا العلاقة بين التركيز - الزمن لتفاعل ما كما هو الحال فى الشكل (7 - 2) ، فإن سرعة التفاعل يمكن أن تقاس مباشرة من ميل المنحنى . فبرسم مماس للمنحنى عند مختلف النقاط نحصل على القيمة  $-dc/dt$  ، ويعطى الميل الابتدائى للمنحنى السرعة الابتدائية . وللتفاعلات ثنائية الرتبة تكتب المعادلة كالتالى :

$$(rate)_{t=0} = K_0 [A]_0 [B]_0$$

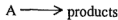
حيث  $[A]_0$  ،  $[B]_0$  هى التركيزات الابتدائية للمتفاعلين A ، B . وبما أن قياس السرعات الابتدائية ليس من السهولة بمكان ، فإنه من الأفضل إجراء تكامل لمعادلة السرعة ؛ فمعادلة السرعة التكاملية تعطى العلاقة بين ثابت السرعة النوعى وسرعة التغير الكيميائى لأى تفاعل ، وتعتمد صورة المعادلة التكاملية على رتبة التفاعل.



شكل (7-2) : العلاقة بين التركيز والزمن للتفاعل

### أ - المعادلة التكاملية للسرعة للتفاعلات أحادية الرتبة :

نأخذ فى الاعتبار التفاعل التالى :



نفرض أن a هى التركيز الابتدائى للمتفاعل (A) ، و (x) هى النقص فى تركيز (A) عند زمن قدره t.

وعليه يكون تركيز المتفاعل (A) عند زمن قدره (t) هو (a-x) . ونعطى سرعة التفاعل بالعلاقة التالية :

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{-d(a-x)}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

وتأخذ المعادلة التفاضلية للسرعة :

$$-d[A]/dt = k_r [A]$$

الصورة التالية :

$$\frac{dx}{dt} = k_r (a - x) \quad \dots (31)$$

أو

$$\frac{dx}{a - x} = k_r dt \quad \dots (32)$$

بتكامل المعادلة (32) نحصل على

$$-\ln(a - x) = k_r t + \text{Constant} \quad \dots (33)$$

وحيث إنه عند زمن قدره  $(t = 0)$  تكون  $(x = 0)$  ، فإن الثابت تكون قيمته هي  $(\text{Constant} = -\ln a)$  .  
وبالتعويض في المعادلة (33) نحصل على العلاقة التالية :

$$k_r t = \ln \left( \frac{a}{a - x} \right) \quad \dots (34)$$

أو

$$k_r = \frac{1}{t} \ln \left( \frac{a}{a - x} \right) \quad \dots (35)$$

وباستخدام اللوغاريتم للأساس 10 نحصل على :

$$k_r = \frac{2.303}{t} \log_{10} \left( \frac{a}{a - x} \right) \quad \dots (36)$$

يمكن تطبيق المعادلتين (35) ، (36) على كل التفاعلات أحادية الرتبة .

**طرق تعيين ثابت السرعة في التفاعلات أحادية الرتبة :**

**(1) طريقة التعويض :**

تعيين قيم  $(a - x)$  تجريبياً بإحدى الطرق السابق ذكرها ، عند مختلف الأزمنة  $t$  من خلال تجارب على الكيناتيكية ، ويعوض بهذه القيم في العلاقة (36) ، ومنها يمكن تعيين القيمة المتوسطة لثابت السرعة .

**(2) الطريقة البيانية :**

من المعادلة (36) ، يمكن رسم العلاقة بين  $\log_{10} \left( \frac{a}{a - x} \right)$  والزمن  $(t)$  ، وهذه العلاقة تعطى خطاً مستقيماً ، ميله يساوى  $(k_r / 2.303)$  ، إذا كان التفاعل المدروس أحادي الرتبة .

ويمكن للمعادلة (36) أن تكتب في صورة معادلة خط مستقيم كالتالي :

$$\log_{10} (a - x) = \log_{10} a - \frac{k_r t}{2.303} \quad \dots (37)$$

ويتضح من تلك المعادلة أنه يرسم العلاقة بين  $\log_{10} (a - x)$  والزمن  $t$  ، نحصل على خط مستقيم ميله هو  $(k_r / 2.303)$  ، وإذا وقعت القيم الناتجة من التجربة على خط مستقيم كان التفاعل أحادي الرتبة ، ويمكن بالتالي تعيين ثابت السرعة للتفاعل من ميل الخط المستقيم . والطريقة البيانية لتعيين ثابت السرعة تكون أكثر دقة من طريقة التعويض .

### (3) طريقة الكسر من عمر التفاعل :

في التفاعلات أحادية الرتبة ، لا يعتمد الزمن اللازم لإنقاص تركيز المتفاعل بكسر من التركيز الابتدائي على التركيز الابتدائي للمتفاعل نفسه . نفرض أن  $t_{1/2}$  هو الزمن اللازم للوصول بتركيز المتفاعل الابتدائي إلى النصف ؛ أى لكى يصل إلى  $(0.5a)$  . ويعرف ذلك الزمن بأنه فترة عمر النصف للتفاعل ؛ فبالتعويض في العلاقة (35) نحصل على المعادلة التالية :

$$k_r = \frac{1}{t_{0.5}} \ln \frac{a}{0.5 a}$$

$$k_r = \frac{\ln 2}{t_{0.5}} = \frac{0.693}{t_{0.5}} \quad \dots (38)$$

أو

$$t_{0.5} = \frac{0.693}{k_r} \quad \dots (39)$$

والتي تعتبر ثابتة للتفاعل الواحد ، ولا يعتمد على التركيز الابتدائي للمتفاعل . وعموماً يكون الزمن  $t_{1/2}$  اللازم لإنقاص التركيز الابتدائي بمقدار  $1/f$  يعطى بالقيمة :

$$t_{1/f} = \frac{\ln f}{k_r}$$

الثابت  $k_r$  للتفاعل يمكن حسابه من قياس فترة الكسر العمرى  $t_{1/f}$  ، أو فترة نصف العمر بالنسبة

للتفاعل .

مثال (1) :

النتائج التالية حصلنا عليها لانحلال سكر الجلوكوز في المحلول المائي :

Glucose (conc) / m mol dm <sup>-3</sup>	56.5	55.3	54.2	52.5	49.0
Time / min	0	45	120	240	480

أثبت أن التفاعل أحادي الرتبة ، ثم احسب ثابت السرعة للتفاعل ، وكذا فترة نصف العمر لتحلل

الجلوكوز عند هذه الظروف .

الحل :

من القراءات السابقة ، فإن قيمة  $a = 56.0 \text{ m mol dm}^{-3}$  وتكون تركيزات الجلوكوز المقابلة للقيمة

$(a - x)$  في المعادلة رقم (36) ، على فرض أن التفاعل أحادي الرتبة هي على التوالي :

$\log_{10} [(a - x) / \text{m mol dm}^{-3}]$	1.748	1.743	1.734	1.719	1.690
$t / \text{min}$	0	45	120	240	480

نرسم العلاقة بين  $\log_{10} (a - x)$  والزمن  $t$  ، كما هو موضح في الشكل (7-3) . وحيث إننا حصلنا من هذه العلاقة على خط مستقيم ، يدل ذلك على أن التفاعل أحادي الرتبة ، ويكون ميل الخط المستقيم هو :

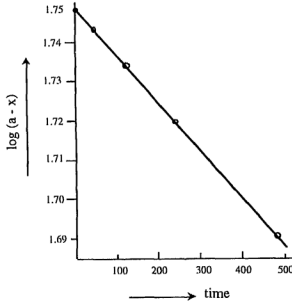
$$\text{slope} = -\frac{k_r}{2.303} = 1.18 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

$$k_r = 2.72 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

أي إن

ومن المعادلة رقم (39)

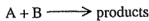
$$\begin{aligned} t_{0.5} &= \frac{0.693}{k_r} \\ &= \frac{0.693}{1.18 \times 10^{-4}} \text{ min} \\ &= 5.87 \times 10^3 \text{ min} \end{aligned}$$



شكل (7-3) : العلاقة بين  $\log_{10} (a - x)$  مع  $t$  لانتحلال سكر الجلوكوز .

ب - معادلة السرعة التكاملية للتفاعلات ثنائية الرتبة :

1 - تفاعلات مشتملة على متفاعلين بتركيزات ابتدائية مختلفة :



وحيث إن التركيزات الابتدائية للمتفاعلين  $A$  ،  $B$  هما  $(a)$  ،  $(b)$  على التوالي ، وتكون  $(x)$  هي النقص في تركيز كل من  $A$  ،  $B$  عند زمن قدره  $(t)$  ، فعند زمن قدره  $(t)$  يكون تركيز كل من  $A$  ،  $B$  ،



هما : (a - x) , (b - x) على التوالي ، ويكون قانون السرعة هو :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k_r [A] [B] \quad \dots (40)$$

وتصير هذه المعادلة كالتالى :

$$\frac{dx}{dt} = k_r (a - x) (b - x) \quad \dots (41)$$

أو

$$\frac{dx}{(a - x)(b - x)} = k_r dt \quad \dots (42)$$

وبالتعبير بالكسور الجزئية ، نحصل على العلاقة التالية :

$$\frac{1}{a - b} \left[ \frac{1}{b - x} - \frac{1}{a - x} \right] \int dx = k_r \int dt \quad \dots (43)$$

بتكامل هذه العلاقة ، نصل إلى :

$$k_r t = \frac{\ln(a - x) - \ln(b - x)}{a - b} + \text{constant} \quad \dots (44)$$

وعندما تكون t = 0 ، فإن x = 0 ، ويكون الثابت هو :

$$\text{constant} = \frac{\ln b/a}{a - b}$$

ونحصل على العلاقة التالية :

$$k_r t = \frac{1}{a - b} \ln \left[ \frac{b(a - x)}{a(b - x)} \right] \quad \dots (45)$$

أو

$$k_r = \frac{2.303}{t(a - b)} \log_{10} \left[ \frac{b(a - x)}{a(b - x)} \right] \quad \dots (46)$$

(2) تفاعلات تشتمل على جزيئين لمتفاعل واحد ، أو متفاعلين مختلفين ، ولهما التركيز الابتدائي نفسه .



أو



حيث تتساوى التركيزات الابتدائية للمتفاعلين ، ويكون التركيز هو a .

تصير المعادلة التفاضلية كالتالى :

$$\frac{dx}{dt} = k_r (a - x)^2 \quad \dots (49)$$

أو

$$\int \frac{dx}{(a-x)^2} = k_r \int dt \quad \dots (50)$$

وبالتكامل نحصل على العلاقة التالية :

$$k_r t = \frac{1}{a-x} + \text{constant} \quad \dots (51)$$

وعندما تكون (t = 0) ، فإن (x = 0) ، ويكون الثابت هو :

$$\text{constant} = - 1/a$$

وتصير المعادلة كالتالى :

$$k_r t = \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} \quad \dots (52)$$

أو

$$k_r = \frac{1}{at} \left( \frac{x}{a-x} \right) \quad \dots (53)$$

### تعيين ثابت السرعة لتفاعل ثنائي الرتبة

#### (1) طريقة التعويض :

يمكن تعيين ثابت السرعة للتفاعل بالتعويض من القيم ، التى حصلنا عليها من التجربة عن كل من : (a-x) ، (b-x) عند مختلف الأزمنة ، وذلك فى المعادلة رقم (46) . وإذا كانت قيم  $k_r$  المحسوبة ثابتة فى مدى من الخطأ التجريبي المسموح به لمجموعة التجارب ، يكون التفاعل ثنائى الرتبة ، وتكون متوسط القيمة للثابت  $k_r$  هى قيمة ثابت السرعة للتفاعل .

#### (2) الطريقة البيانية :

فى التفاعلات ثنائية الرتبة من النوع الأول ، يمكن كتابة المعادلة رقم (53) فى صورة معادلة خط مستقيم هكذا

$$\log_{10} \left( \frac{a-x}{b-x} \right) = - \log_{10} \frac{b}{a} + \frac{k_r (a-b)}{2.303} t \quad \dots (54)$$

وإذا رسمنا العلاقة بين  $\log_{10} (a-x) / (b-x)$  والزمن t ، وحصلنا منها على خط مستقيم ، يكون ميل هذا الخط هو :

$$k_r (a-b) / 2.303$$

ومنهما يمكن تعيين قيمة  $k_r$

مسألة (2) :

في تفاعل بين ثيوكبريتات الصوديوم ويوديد الميثيل عند 25° م ، كانت تركيزات المتفاعلات عند مختلف الأزمنة بالوحدات المعروفة كالتالي :

Time /min	0	4.75	10	20	35	55	∞
$[\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3]$	35.35	30.50	27.0	23.2	20.3	18.6	17.1
$[\text{CH}_3 \text{I}]$	18.25	13.40	9.9	6.1	3.2	1.5	0

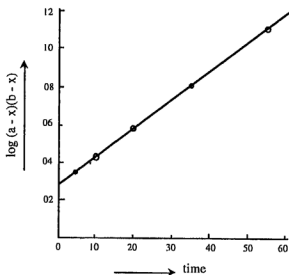
اثبت أن التفاعل ثنائي الرتبة .

الحل :

إذا كان التفاعل ثنائي الرتبة فإن المعادلة (46) تكون صحيحة ، وتكون  $(a - x)$  ،  $(b - x)$  هي تركيزات كل من  $\text{CH}_3 \text{I}$  ،  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  على الترتيب عند أزمنة قدرها  $t$  :

$\log_{10} (a - x) / (b - x)$	0.287	0.357	0.436	0.580	0.802	1.093
$t/\text{min}$	0	4.75	10	20	35	55

ويرسم العلاقة بين  $\log_{10} (a - x) / (b - x)$  والزمن  $t$  ، نحصل على خط مستقيم ، ويكون التفاعل ثنائي الرتبة . (شكل 4-7) .



شكل (4-7) : رسم بياني لتفاعل ثنائي الرتبة بين ثيوكبريتات الصوديوم ، ويوديد الميثيل .

وللتفاعل ثنائي الرتبة من النوع الثاني حيث  $a = b$  ، أو إذا كان التفاعل يشتمل على متفاعل واحد ، تركيزه الابتدائي هو  $a$  . فإننا إذا رسمنا العلاقة بين  $1 / (a - x)$  مقابل الزمن  $t$  ، نحصل على خط مستقيم ، كما هو واضح في الشكل (4 - 7) ، وفي هذه الحالة يكون ميل الخط المستقيم هو نفسه ثابت السرعة  $k_r$  .

مسألة (3) :

في عملية تصبُّن خلات الإيثيل بمحلول هيدروكسيد الصوديوم عند  $30^\circ\text{C}$  م :



وكان التركيز الابتدائي لكل من الإستر والقلوى هو  $0.05 \text{ mol dm}^{-3}$  ، وكان النقص في تركيز الإستر

عند مختلف الأزمنة ، هو كالتالي :

$10^3 x / \text{mol dm}^{-3}$	5.91	11.42	16.30	22.07	27.17	31.47	36.44
time / min	4	9	15	24	37	53	83

احسب قيمة الثابت  $k_r$  للتفاعل .

الحل :

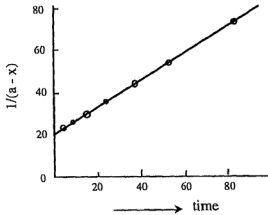
إذا كان التفاعل ثنائي الرتبة ، أمكن تطبيق المعادلة رقم (52)

$(a - x) / \text{mol dm}^{-3}$	22.7	25.9	29.7	35.8	43.8	53.9	73.8
t / min	4	9	15	24	37	53	83

برسم العلاقة بين  $1 / (a - x)$  والزمن (t) كما هو موضح في الشكل رقم (7-5)؛ حيث إنه حصلنا

على خط مستقيم ، يكون التفاعل ثنائي الرتبة ، ويمكن حساب قيمة  $k_r$  كما يلي :

$$\text{slope} = k_r = 0.640 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$$



شكل (7-5) : رسم بياني لتفاعل ثنائي الرتبة بين خلات الإيثيل

وهيدروكسيد الصوديوم عند  $30^\circ\text{C}$

(3) طريقة الكسر من عمر التفاعل :

تستخدم هذه الطريقة في حالة التفاعلات ثنائية الرتبة من النوع الثاني ، وحيث إن فترة نصف

العمر هي الفترة الزمنية اللازمة لإنقاص تركيز المتفاعل إلى النصف (نصف قيمته الابتدائية) ، فيكون

$$x = a / 2$$

وبالتعويض في المعادلة رقم (52) نحصل على :

$$t_{0.5} = \frac{1}{k_r a} \left( \frac{a}{2} \right) = k_r \quad \text{..... (55)}$$

في هذا النوع من التفاعلات تتناسب فترة نصف العمر تناسباً عكسياً مع التركيز الابتدائي للمتفاعل ، ويمكن تعيين ثابت السرعة مباشرة من قياس فترة نصف العمر .

وإذا أمكن تعيين فترتي نصف العمر في تجربتين ، تكون فيها التركيزات الابتدائية مختلفة ؛ أي عند  $a_1$  ،  $a_2$  نحصل على العلاقة التالية .

$$(t_{0.5})_1 / (t_{0.5})_2 = a_2 / a_1 \quad \text{..... (56)}$$

ترتبط فترة نصف العمر (لتفاعل رتبته n) مع التركيز الابتدائي بالعلاقة العامة التالية :

$$t_{0.5} \propto \frac{1}{a^{n-1}} \quad \text{..... (57)}$$

$$t_{0.5} = \frac{\text{constant}}{a^{n-1}} \quad \text{..... (58)}$$

بأخذ اللوغاريتمات العلاقة السابقة ، نحصل على :

$$\log_{10} t_{0.5} = (1 - n) \log_{10} a + \log_{10} \text{constant} \quad \text{.... (59)}$$

برسم العلاقة بين  $\log_{10} t_{0.5}$  ،  $\log_{10} a$  ، نحصل على خط مستقيم ميله يساوي  $(1 - n)$  ، والجزء المقطوع من المحور الصادي هو ثابت السرعة للتفاعل .

وفي تفاعل ما إذا كان التركيز الابتدائي للمتفاعل  $a_1$  ، وحسبت قيمة نصف العمر فوجدت  $(t_{0.5})_1$  ، وعندما كان التركيز الابتدائي  $a_2$  صارت فترة نصف العمر  $(t_{0.5})_2$  .

يمكن الحصول على العلاقة التالية :

$$(t_{0.5})_1 / (t_{0.5})_2 = (a_2 / a_1)^{n-1} \quad \text{..... (60)}$$

بأخذ اللوغاريتمات تصير العلاقة هكذا :

$$\log_{10} (t_{0.5})_1 / (t_{0.5})_2 = (n - 1) \log_{10} a_2 / a_1 \quad \text{..... (61)}$$

ومن هذه العلاقة ، يمكننا حساب رتبة التفاعل (n) .

مثال (4) :

عندما تغير التركيز الابتدائي للمتفاعل A في التفاعل  $A \longrightarrow B$  من  $0.51 \text{ mol dm}^{-3}$  إلى  $1.03 \text{ mol dm}^{-3}$  ، هبطت فترة نصف العمر من 150 ثانية إلى 75 ثانية عند  $25^\circ\text{C}$  .  
احسب رتبة التفاعل ، وكذا قيمة ثابت السرعة .

الحل :

بالتعويض في المعادلة (60) ، نحصل على :

$$\frac{150}{75} = \left( \frac{1.03}{0.51} \right)^{n-1}$$

أو

$$\log_{10} 2 = (n - 1) \log_{10} 2$$

$$\therefore n = 2$$

وبحيث إن التفاعل ثنائي الرتبة ، يمكن حساب ثابت السرعة من العلاقة التالية :

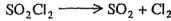
$$t_{0.5} = \frac{1}{k_r a}$$

$$\therefore k_r = \frac{1}{0.51 \times 150} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$= 1.31 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

مسألة (5) :

في تفاعل تحلل كلوريد السلفونيل ، كان التفاعل أحادي الرتبة :



وكان ثابت السرعة للتفاعل عند  $320^\circ\text{C}$  هو  $2.0 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ .

احسب النسبة المئوية لتحلل كلوريد السلفونيل بتسخينه ، عند  $320^\circ\text{C}$  لمدة 90 دقيقة .

الحل :

للتفاعل أحادي الرتبة ، تكون معادلة السرعة التكاملية هي :

$$k_r t = 2.303 \log_{10} \left( \frac{a}{a-x} \right)$$

وتصير هذه العلاقة كالآتي :

$$k_r t = 2.303 \log_{10} \left( \frac{1}{1-y} \right)$$

حيث  $y$  تمثل الكسر من  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  المتحلل في زمن قدره  $t$ .

وبالتعويض في العلاقة السابقة

$$2.0 \times 10^{-5} \times 90 \times 60 = 2.303 \log_{10} \left( \frac{1}{1-y} \right)$$

ومن ذلك نجد أن :

$$\frac{1}{1-y} = 1.114$$

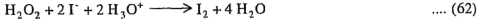
$$\therefore y = 0.102$$

$\therefore$  النسبة المئوية لتحلل كلوريد السلفونيل هي 10.2%

#### 4 - طريقة العزل :

تستخدم هذه الطريقة لحساب الرتبة بالنسبة للمتفاعل ، وذلك بالتحكم في ظروف التفاعل بحيث إذا اشتمل التفاعل على أكثر من متفاعل ، ويراعى تغيير تركيز واحد فقط مع المتفاعلات مع الزمن لمجموعة واحدة من التجارب، والمثال التالي يتضمن أكسدة أيون اليوديد بفوق أكسيد الهيدروجين ، في محلول

محمض كما في المعادلة التالية :



يكتب قانون السرعة في الصورة التالية :

$$V = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_r [\text{H}_2\text{O}_2]^a [\text{I}^-]^b [\text{H}_3\text{O}^+]^c \quad \dots (63)$$

حيث  $a$  ،  $b$  ،  $c$  هي الرتبة لكل متفاعل ، و  $k_r$  ثابت السرعة للتفاعل ككل . عند استخدام زيادة من الحمض ، يكون تركيز الحمض  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  ثابتاً . وإذا أضيفت ثيوكبريتات الصوديوم إلى وسط التفاعل تتفاعل مع اليود المنطلق وتحوله إلى اليوديد ، فإن  $[\text{I}^-]$  أيضاً تكون قيمتها ثابتة . وتحت هذه الظروف تكتب المعادلة الأخيرة كالتالي:

$$V = k_r [\text{H}_2\text{O}_2]^a \quad \dots (64)$$

فإذا كانت  $a = 2$  ) كان التفاعل ثنائي الرتبة بالنسبة لأكسيد الهيدروجين . أما إذا كانت قيمة  $a = 1$  ) ، كان التفاعل أحادي الرتبة بالنسبة لأكسيد الهيدروجين . وإذا كررنا التجربة مع تهيئة ظروف التفاعل ، بحيث كان تركيز  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  عالياً ، مع الأخذ في الاعتبار استعمال تركيز عالٍ من الحمض  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  يمكن حساب قيمة  $b$  . وبطريقة مشابهة ، يمكننا حساب قيمة  $c$  وتكون رتبة التفاعل الكلي هي مجموع الأسس  $(a + b + c)$  ، كما أوضحنا سابقاً عند تعريف رتبة التفاعل.

### جـ - المعادلة التكاملية للسرعة للتفاعلات ثلاثية الرتبة :

في التفاعل



إذا كانت  $a$  ،  $b$  ،  $c$  هي التركيزات الابتدائية لكل من المتفاعل  $A$  ،  $B$  ،  $C$  على الترتيب ، كانت  $(x)$  هي النقص في تركيز المتفاعلات بعد زمن قدره  $(t)$  .  
وتكتب المعادلة التفاضلية على الصورة التالية :

$$\frac{dx}{dt} = k_r (a - x)(b - x)(c - x)$$

وعند تساوى التركيزات الابتدائية للمتفاعلات الثلاثة ، ورمزنا لها بالرمز  $(a)$  تكتب العلاقة السابقة في صورة أكثر تبسيطاً ، وهي

$$\frac{dx}{dt} = k_r (a - x)^3 \quad \dots$$

أو

$$\frac{dx}{(a - x)^3} = k_r dt \quad \dots (65)$$

بتكامل هذه العلاقة ، نحصل على المعادلة التالية :

$$\frac{1}{2(a - x)^2} = k_r t + \text{constant} \quad \dots (66)$$

عندما تكون  $t = 0$  ،  $x = 0$

ويكون الثابت هو  $1/2 a^2$

تكتب المعادلة فى الصورة التالية :

$$k_r t = \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2} \quad \dots (67)$$

ويمكن حساب ثابت السرعة للتفاعل إما بطريقة التعويض عن القيم السابقة من نتائج التجارب العملية فى العلاقة (67) ، أو برسم العلاقة بين  $1/2(a-x)^2$  ، الزمن  $(t)$  ، أو من قياس فترة نصف العمر للتفاعل، باستخدام المعادلة التالية بعد التعويض عن قيمة  $x$  بنصف تركيز المتفاعل  $(a/2)$  ، عند زمن  $(t_{1/2})$  ، كما فى العلاقة التالية :

$$k_r t_{0.5} = \frac{3}{2a^2}$$

$$\therefore t_{0.5} = \frac{3}{2a^2 k_r} \quad \dots (68)$$

#### د - التفاعلات المتعكسة

إذا أخذنا فى الاعتبار تفاعلين متعكسين من الرتبة الأولى :



حيث  $k_1$  ،  $k_{-1}$  ثابتا السرعة للتفاعلين الأمامى والخلفى ، ولنفرض أن  $a$  هى التركيز الابتدائى للمتفاعل  $A$  ،  $x$  هى النقص فى تركيز  $A$  عند زمن قدره  $(t)$  ،  $(x_e)$  النقص فى تركيز  $(A)$  عند الاتزان .

وبذا يكون تركيز كل من  $A$  ،  $B$  على التوالى هى :

	initially	at time t	at equilibrium
A	a	a - x	a - $x_e$
B	0	x	$x_e$

تعطى سرعة التفاعل بالعلاقة التالية :

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_{-1}x \quad \dots (69)$$

عند الاتزان تكون المعادلة كالتالى :

$$0 = k_1(a - x_e) - k_{-1}x_e \quad \dots (70)$$

بمعنى أن :

$$k_1 = \frac{k_{-1}(a - x_e)}{x_e} \quad \dots (71)$$

أو

$$k_1 a = x_e (k_1 + k_{-1}) \quad \dots (72)$$



لذلك عند زمن قدره (t) تكون :

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - \frac{k_1(a-x_e)x}{x_e} \quad \dots (73)$$

$$= \frac{k_1 a (x_e - x)}{x_e} \quad \dots (74)$$

بالتكامل نصل إلى العلاقة :

$$\int \frac{dx}{x_e - x} = \frac{k_1 a}{x_e} \int dt \quad \dots (75)$$

أى إن :

$$\ln \left( \frac{x_e}{x_e - x} \right) = \frac{k_1 a t}{x_e} \quad \dots (76)$$

أو :

$$k_1 = \frac{2.303}{at} \log_{10} \left( \frac{x_e}{x_e - x} \right) \quad \dots (77)$$

بالتعويض فى المعادلة (72) ، نحصل على العلاقة :

$$k_1 + k_{-1} = \frac{2.303}{t} \log_{10} \left( \frac{x_e}{x_e - x} \right) \quad \dots (78)$$

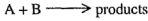
وهى تشبه العلاقة فى العمليات أحادية الرتبة .

جدول (7 - 1) : ملخص لقوانين السرعة للرتب المختلفة .

رتبة	قانون السرعة فى الصورة التفاضلية	قانون السرعة فى الصورة التكاملية	وحدات k	تناسب مع $t^{1/2}$
0	$\frac{dx}{dt} = k$	$kt = x$	$\text{mol dm}^{-3} \text{s}^{-1}$	$a^1$
1	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)$	$kt = \ln \frac{a}{(a-x)}$	$\text{s}^{-1}$	$a^0 (=1)$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$	$kt = \frac{x}{a(a-x)}$	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	$a^{-1}$
2	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$	$kt = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	---
3	$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^3$	$kt = \frac{1}{2(a-x)^2} - \frac{1}{2a^2}$	$\text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$	$a^{-2}$

### تأثير الحرارة على سرعة التفاعل :

#### معادلة أرهينيوس :



فى تفاعل من النوع :

تكون معادلة السرعة للتفاعل على النحو التالى :

$$\text{rate} = K [A]^{n_1} [B]^{n_2} \quad \dots (79)$$

من قانون السرعة ، يتضح أن سرعة التفاعل تعتمد على تركيز المتفاعلات ، وتختلف سرعة التفاعل اختلافاً كبيراً بدرجة حرارة التفاعل . فقد وجد أن سرعة التفاعل تتضاعف تقريباً لكل زيادة فى درجة الحرارة ، قدرها عشر درجات مئوية . وفى المعادلة السابقة ، وجد أن كلا من التركيز ورتبة التفاعل لا تتأثران بتغير درجة حرارة التفاعل ، ولكن ثابت السرعة  $k_r$  هو فقط الذى يعتمد على درجة حرارة التفاعل، تبعاً للمعادلة الأولية التالية :

$$\log_{10} k_r = b - \frac{a}{T} \quad \dots (80)$$

حيث إن  $a$  ,  $b$  ثابت ،  $T$  هى درجة الحرارة المطلقة ، التى أُجرى عندها التفاعل .  
ومن أيزنكوف ثانت هوف :

$$\frac{d \ln k_c}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad \dots (81)$$

حيث إن  $K_c$  ثابت الاتزان بدلالة التركيزات الجزيئية للمتفاعلات ،  $\Delta E$  هى التغير فى الطاقة .  
إذا أخذنا فى الاعتبار تفاعلاً من النوع :



سرعة التفاعل الأمامى =  $k_1 [A] [B]$

وسرعة التفاعل الخلفى =  $k_{-1} [C] [D]$

حيث  $K_1$  ,  $K_2$  ثابتى السرعة للتفاعلين الأمامى والخلفى على الترتيب .

وعند الاتزان تتساوى سرعتا التفاعلين الأمامى والخلفى ؛ أى إنه عند الاتزان نحصل على :

$$k_1 [A] [B] = k_{-1} [C] [D] \quad \dots (83)$$

ويكون ثابت الاتزان  $k_c$  هو كالتالى :

$$k_c = \frac{[C] [D]}{[A] [B]} = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad \dots (84)$$

وبذا تصير المعادلة رقم (81) كالتالى :

$$\frac{d \ln k_1}{dT} - \frac{d \ln k_{-1}}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad \dots (85)$$

ويمكن التعبير عنها بمعادلتين ، هما على الترتيب :

$$\frac{d \ln k_f}{dT} = \frac{E_f^*}{RT^2} + I \quad \dots (86)$$

أو

$$\frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{E_r^*}{RT^2} + I$$

حيث إن  $E_f^* - E_r^* = I$  ، ثابت التكامل ، وقد وجد أرهينيوس أن قيمة (I) في عديد من التفاعلات تساوى صفراً ، وبالتالي تأخذ معادلة أرهينيوس الصورة التالية:

$$\frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{E^*}{RT^2} \quad \dots (87)$$

حيث إن  $k_r$  هو ثابت السرعة النوعي للتفاعل ؛  $E^*$  الطاقة الفعالة للتفاعل .  
ويمكن كتابة معادلة أرهينيوس في الصورة التالية:  $k_r = A \exp(-E^* / RT)$  . حيث إن A ثابت يسمى ثابت أرهينيوس أو معامل التردد للتصادمات بين الأصناف المتفاعلة .

#### الطاقة الفعالة :

وجد أن سرعة التفاعل الأمامي تعتمد على قيمة  $E_f^*$  ، بينما تعتمد سرعة التفاعل الخلفي على قيمة  $E_r^*$  ، وهذا يوضح أن مسار التفاعل من (A + B) إلى (C + D) يكون متضمناً تغييراً في الطاقة قدره  $E_f^*$  بالنسبة للتفاعل الأمامي .

أما التغيير في الطاقة بالنسبة للتفاعل الخلفي يكون  $E_r^*$  ، والفرق بين الكميتين هو عبارة عن  $\Delta E$  ، ولا تحدث مثل هذه التغيرات إلا إذا مر التفاعل بحالة وسطية ، تمتلك قدرًا من الطاقة  $E_f^*$  ، وتكون قيمتها أعلى من طاقة المتفاعلات ، بينما تكون  $E_r^*$  هي الفرق بين طاقة الحالة الوسطية وطاقة النواتج . وتسمى الحالة الوسطية بالحالة الفعالة ، ويطلق عليها أحياناً بالمتراكب الوسطي ؛ فالجزيئات A ، B لابد لها أن تمتلك قدرًا من الطاقة يساوي  $E_f^*$  لتكوين المتراكب الوسطي ، ومن ثم التحول إلى نواتج (C + D) . وتسمى هذه الطاقة بالطاقة الفعالة للتفاعل ويرمز لها بالرمز  $E_f^*$  ، وهذه هي أقل طاقة تمتلكها المتفاعلات (A + B) ؛ لتكوين المتراكب النشط ومن بعده النواتج (C+D) .

وتبعاً للنظريات الحديثة ، وجد أن الطاقة الضرورية للتفاعل الحراري تأتي من التصادمات القوية والمستمرة بين الأصناف المتفاعلة ، وليست كل الأصناف المتفاعلة لديها هذه الطاقة ، ولكن جزءاً فقط من المتفاعلات هو الذي يمتلك هذا القدر من الطاقة ، وهذا الجزء هو الذي يدخل في تفاعل كيميائي ، وبالتالي يؤدي إلى نواتج ، وتسمى التصادمات التي ينتج عنها تفاعل بالتصادمات المثمرة أو الفعالة ، وتعتمد سرعة التفاعل الكيميائي على عاملين ، هما :

(1) تردد التصادمات بين الجزيئات المتفاعلة A .

(ب) قيمة الطاقة الفعالة  $E^*$  .

ويمكن كتابة معادلة أرهينيوس على الصورة التالية :

$$k_r = A \exp \left( - E^* / RT \right) \quad \dots (89)$$

ويكون لمعامل التردد (A) وحدات ثابت السرعة  $k_r$  نفسها .

ويأخذ لوغاريتمات العلاقة السابقة ، نحصل على :

$$\ln k_r = \ln A - \frac{E^*}{RT} \quad \dots (90)$$

أو

$$\log_{10} k_r = \log_{10} A - \frac{E^*}{2.303 RT} \quad \dots (91)$$

**طرق تعيين الطاقة الفعالة :**

يمكن تعيين الطاقة الفعالة للتفاعل بإحدى طريقتين :

(أ) الطريقة الأولى :

وتعتمد على قياس ثوابت السرعة للتفاعل عند مختلف درجات الحرارة ، ويرسم العلاقة بين

$\log_{10} k_r$  ،  $1/T$  ، نحصل على خط مستقيم ميله يساوى  $- E^* / 2.303 R$  .

مثال (6) :

فى تجربة التمييز القلوى ليونيد الإيثيل عند مدى من درجات الحرارة من  $20^\circ\text{C}$  إلى  $80^\circ\text{C}$  ، كانت

النتائج التالية :

$10^3 k_r / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	0.100	0.335	1.41	3.06	8.13	21.1	50.1
Temperature / $^\circ\text{C}$	20	30	40	50	60	70	80

احسب الطاقة الفعالة للتفاعل .

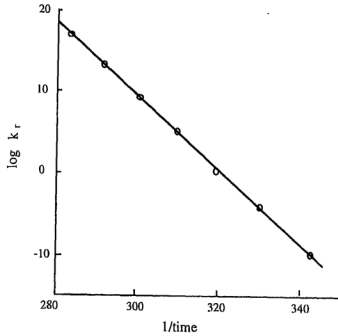
**الحل :**

$\log_{10} (k_r / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	4.00	4.525	3.015	3.485	3.910	2.325	2.700
Temperature	243	303	313	323	333	343	353
$10^3 K / T$	3.413	3.300	3.195	3.096	3.003	2.915	2.823

برسم العلاقة بين  $\log_{10} k_r$  ،  $1/T$  فى الشكل رقم (7 - 6) ، ومن ميل المنحنى تكون:

$$- E^* / 2.303 R = - 4.7 \times 10^3 \text{ K}$$

$$\therefore E^* = 2.303 \times 8.314 \times 4.70 \times 10^3 \text{ Joule mol}^{-1} \\ = 90.0 \text{ KJ mol}^{-1}$$



شكل (6-7) : رسم بياني للعلاقة بين  $\log k_r$  مع  $\frac{1}{T}$  للتميق القاعدى ليونيد الإيثيل .

(ب) الطريقة الثانية :

تشتمل هذه الطريقة على قياس ثابتى السرعة  $k_1$  ,  $k_2$  للتفاعل عند درجتى حرارة مختلفتين  $T_1$  ,  $T_2$  ، وبذلك يمكن تعيين الطاقة الفعالة كما يلى :

$$\frac{d \ln k_r}{dT} = \frac{E^*}{RT^2} \quad \dots (92)$$

بتكامل هذه العلاقة ، نحصل على :

$$\int_{k_1}^{k_2} d \ln k_r = \frac{E^*}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad \dots (93)$$

$$\therefore [\ln k_r]_{k_1}^{k_2} = - \frac{E^*}{R} \left[ \frac{1}{T} \right]_{T_1}^{T_2} \quad \dots (94)$$

أو

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = - \frac{E^*}{R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \dots (95)$$

بمعنى أن

$$\log_{10} \frac{k_2}{k_1} = \frac{E^*}{2.303 R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad \dots (96)$$

أو

$$\log_{10} \frac{k_2}{k_1} = \frac{E^*}{2.303 R} \left[ \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right] \quad \dots (97)$$

ويمكن حساب معامل التردد (A) ، وذلك من الجزء المقطوع من المحور الصادي في العلاقة بين  $\log_{10} k_r$  و  $1/T$  ، ولكن ذلك يتطلب تمديد الخط المستقيم على استقامته لمسافة طويلة حتى ( $1/T = 0$ ) ، ويمكن أيضاً الحصول على قيمة الثابت (A) بتطبيق علاقة أرهينيوس :

$$\log_{10} k_r = \log_{10} A - \frac{E^*}{2.303 RT} \quad \dots (98)$$

مثال (7) :

في المراحل الأولى للتفاعل الغازي بين الأمونيا وفوق أكسيد النيتروجين ، والتي تتبع تفاعلاً ثنائى الرتبة، كان ثابت السرعة عند 600 K هو  $0.385 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ، وعند درجة 716 K ، كان الثابت هو  $16.0 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  .

احسب الطاقة الفعالة  $E^*$  ، ومعامل التردد A للتفاعل .

الحل :

بالتعويض في المعادلة رقم (97) ، نصل إلى :

$$\log_{10} \left( \frac{16.0}{0.385} \right) = \frac{E^*}{2.303 \times 8.314} \left( \frac{716 - 600}{716 \times 600} \right)$$

$$\therefore E^* = \frac{1.619 \times 2.303 \times 8.314 \times 716 \times 600}{116} \text{ J mol}^{-1}$$

$$= 114.8 \text{ k J mol}^{-1}$$

وباستخدام قيمة  $k_2$  عند 716 K في المعادلة رقم (98) ، نحصل على :

$$\log_{10} (16.0 / \text{dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}) = \log_{10} A - \frac{114800}{2.303 \times 8.314 \times 716}$$

$$\therefore A = 3.8 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

### المترابك الفعال

يعتبر المترابك الفعال حالة وسطية في كل التفاعلات الكيميائية . ولكى يمكن استنباط معدل سير التفاعل نظرياً ، فلا بد من وضع تصور لتركيب ذلك المترابك الفعال.

نعتبر تفاعلاً بين ذرة A وجزئ ثنائي ذرة BC .



لكي يحدث تفاعل فإن الذرة تقترب من A من الجزئ BC ، وكلما اقتربت A من BC ، يحدث تداخل إلكتروني ، وتزداد طاقة الوضع وتستمر في الزيادة ؛ حتى نصل إلى التركيب C ..... B ..... A ثم بعد ذلك يوجد احتمالان ، وهما :

أ - إكمال التفاعل في الاتجاه الأمامي ناحية تكوين النواتج ؛ أي الاتجاه لتكوين

AB ، C ،

ب - العودة إلى الخلف في اتجاه المتفاعلات ، وهو تكوين A ، BC ، ويطلق على

المتراكب الوسيط اسم المتراكب الفعال ، ويتم هذه العملية في الصورة

التالية :



وعند انفصال الذرة C لتعطي الجزئ AB ، فإن طاقة الوضع تقل أيضاً ، وبذلك تمثل الحالة الوسيطة أو الحالة الفعالة أعلى طاقة وضع على مسار التفاعل . والرسم الذي يوضح العلاقة بين طاقة الوضع للأصناف المختلفة وخط سير التفاعل (مسار التفاعل) ، موضح في الشكل رقم (7 - 7) ، ويكون التغير في طاقة الوضع عند تكوين المتراكب الفعال من المتفاعلات ، وهي  $E_1^*$  تمثل الطاقة الفعالة للتفاعل الطردى (الأمامي) . وتكون  $E_1^*$  هي الطاقة الفعالة للتفاعل العكسي (الخلفي) .

ويكون الفرق  $\Delta E$  بين الكميتين  $E_1^*$  ،  $E_{-1}^*$

$$\Delta E = E_1^* - E_{-1}^*$$

مثلاً لحرارة التفاعل ككل . وحيث إنه في المثال الحالي لا يوجد تغير في العدد الكلي للجزيئات عند تحول المتفاعلات إلى نواتج ، وبالتالي لا يكون هناك تغير في عامل الضغط ؛ فتكون  $\Delta E$  هي نفسها  $\Delta H$  .

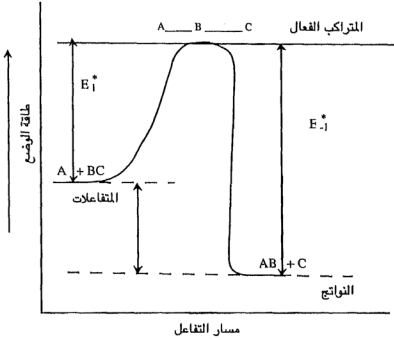
ويمكن كتابة المعادلة السابقة على الصورة التالية :

$$\Delta H = E_1^* - E_{-1}^*$$

وهناك حالتان ، وهما :

(أ) إذا كانت  $E_1^* < E_{-1}^*$  تكون  $\Delta H$  سالبة القيمة ، ويكون التفاعل من النوع الطارد للحرارة .

(ب) إذا كانت  $E_1^* > E_{-1}^*$  تكون  $\Delta H$  موجبة القيمة ، ويكون التفاعل من النوع الماص للحرارة .



شكل (7-7) : منحنى طاقات الوضع للتفاعل التالي



### نظريات معدل التفاعل الكيميائي :

#### نظرية التصادم :

درست الحركية الكيميائية لكثير من التفاعلات في الأوساط الغازية والسائلة . وعلى الرغم من صعوبة القياسات العملية في الأوساط الغازية ، إلا أن الدراسة في الأوساط الغازية ساعدت على الوصول إلى نظرية معدل التفاعل في التفاعلات الغازية المتجانسة .

وتنص هذه النظرية على أنه لكي يتفاعل غاز A مع غاز آخر B ، لابد من حدوث تصادم بين جزيئات الغازين ونتيجة لذلك التصادم تنكسر بعض الروابط ، وتتكون روابط جديدة ، وبذلك نحصل على نواتج لهذا التفاعل . وتعتمد سرعة التفاعل الكيميائي على المعدل الذي تحدث به هذه التصادمات ، وهي عدد التصادمات التي تحدث في وحدة الحجم من وسط التفاعل لوحدة الزمن .

فإذا حدث تفاعل بين جزيئين من جزيئات الغاز A ، لينتج غازات C ، D تبعاً للمعادلة التالية :



من نظرية الحركة للغازات يكون معدل التصادم  $z_{AA}$  مساوياً للقيمة التالية :

$$z_{AA} = 2 n^2 \sigma^2 \left( \frac{\pi RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots\dots (101)$$



حيث  $n$  تركيز الغاز A معبراً عنه بعدد الجزيئات في وحدة الحجم من الغاز، و  $\sigma$  قطر التصادم، و  $R$ ، الثابت العام للغازات، و  $T$  درجة الحرارة المطلقة، و  $M$  هي الكتلة المولية للغاز.

أما إذا كان التفاعل بين جزيئين لغازين مختلفين A، B، ليعطى نواتج C، D كما هو موضح في المعادلة:



ويكون معدل التصادمات  $Z_{AB}$  هو:

$$Z_{AB} = n_A n_B \sigma_{AB}^2 \left( \frac{8\pi RT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (103) \dots$$

حيث  $n_A$ ،  $n_B$  تركيز الغازين A، B معبراً عنها بعدد الجزيئات في وحدة الحجم، و  $\sigma_{AB}$  متوسط قطر التصادم، ويعطى بالقيمة:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (104) \dots$$

أما  $\mu$  فهي الكتلة المختزلة، وتساوى:

$$\mu = \frac{m_A \times m_B}{m_A + m_B} \quad (105) \dots$$

ومن حسابات معدل التصادمات للغازات عند درجة حرارة وضغط معينين، نجد أن عدداً قليلاً من التفاعلات الكيميائية يحدث عند كل تصادم. فعلى سبيل المثال، نرى أن يوديد الهيدروجين يحل عند درجة  $700^\circ K$ ، ويكون معدل التصادم  $Z_{2HI}$  هو  $10^{34} m^{-3} s^{-1}$ ، أما سرعة انحلال الغاز فتصل إلى  $10^{20} m^{-3} s^{-1}$ ؛ وهذا معناه أنه يحدث تفاعل كيميائي بمعدل منخفض عن معدل التصادمات، وهذا واضح من أنه لكل  $10^{14}$  تصادم يكون هناك تصادم واحد مؤثر؛ أي ينتج عنه تفاعل.

ولكن يتم التفاعل، لابد للجزيئات المتصادمة A، B أن تكون لديها طاقة تزيد عن القيمة الحرجة  $E_C$ ، ولايتكون المتراكب الفعال إلا إذا حصلت للتفاعلات على طاقة تساوى أو تزيد عن هذه القيمة الحرجة، ويعطى الكسر من الجزيئات الذى يمتلك طاقة أكبر من القيمة الحرجة  $E_C$  بالعلاقة التالية:

$$\exp(-E_C / RT) \quad (106) \dots$$

وتسمى هذه القيمة أيضاً بمعامل بولتزمان. ويكون الكسر من الجزيئات الذى يمتلك طاقة فعالة  $E^*$ ، وتدخل في تفاعل هو:

$$\exp(-E^* / RT)$$

وتعطى سرعة التفاعل  $v$  وهى حاصل ضرب معدل التصادم وكسر الجزيئات المشتغل على طاقة تساوى أو تزيد عن طاقة التنشيط:

$$v = 2 Z_{AA} \exp(-E^* / RT) \quad (107) \dots$$

ويكون ثابت سرعة التفاعل  $K_r$  في المعادلة التالية :

$$v = K_r [A]^2 = K_r n^2$$

لذلك ، فإن

$$\therefore K_r = \frac{v}{n^2} = \frac{2 z_{AA} \exp(-E^* / RT)}{n^2}$$

وبالتعويض عن  $z_{AA}$  بقيمتها من العلاقة (101) ، نحصل على :

$$K_r = 4 \sigma^2 \left( \frac{\pi RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-E^* / RT) \quad \dots (108)$$

وتشبه العلاقة السابقة في شكلها العام معادلة أرهينيوس السابق ذكرها ، وهى :

$$K_r = A \exp(-E^* / RT)$$

وبذلك يمكن حساب معامل التردد (A) من نظرية التصادم

$$\therefore A = 4 \sigma^2 \left( \frac{\pi RT}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots (109)$$

وبتطبيق نظرية التصادم على تفاعل بين جزيئين مختلفين ، كما في المعادلة التالية:



$$\therefore v = z_{AB} \exp(-E^* / RT) \quad \dots (110)$$

وتعطى معادلة السرعة بالعلاقة :

$$v = K_r [n_A][n_B]$$

ويمكن كتابة ثابت السرعة  $K_r$  بالعلاقة التالية :

$$K_r = \sigma_{AB}^2 \left( \frac{8 \pi RT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \exp(-E^* / RT) \quad \dots (111)$$

ومنها يمكن الحصول على صورة أخرى لمعامل التردد A :

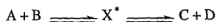
$$\therefore A = \sigma_{AB}^2 \left( \frac{8 \pi RT}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \dots (112)$$

## 2 - نظرية المعدل المطلق :

تعتبر نظرية المعدل المطلق تطويراً لنظرية التصادم ، وهى تفترض أن التنشيط الكيميائي للمتفاعلات يتم بالتصادم بين الجزيئات المتفاعلة ، وتتطلب تعاملاً أكثر حكمة عن تلك التى استخدمت نظرية الحركة للغازات ، وللحصول على تعبير آخر عن معامل التردد (A) ، تستخدم الديناميكا الحرارية الإحصائية . وتقاس سرعة التفاعل الكيميائي طبقاً لنظرية المعدل المطلق ، بمعدل مرور المتراكب الفعال خلال مرحلته الانتقالية .

وعلى الرغم من عدم ثبات الحالة الوسطية ميكانيكياً ، إلا أنها تعامل ثرموديناميكياً بالطريقة المعتادة . وتعتمد هذه النظرية على فرضية الاتزان ؛ بمعنى أن الحالة الوسطية هي متراكب سبق له أن كان متفاعلات أو نواتج .

فاللاتزان موجود بين المتفاعلات A ، B والمتراكب الفعال  $X^*$  ، ويوجد اتزان آخر بين النواتج C ، D ، والمتراكب الفعال  $X^*$  كما يلي :



**التعبير الثرموديناميكي لمعادلة أو قانون السرعة :**

يرتبط ثابت الاتزان K للتفاعل الكيميائي بالتغير في الطاقة الحرة  $\Delta G$  بالعلاقة التالية :

$$K = \exp \left( - \Delta G / RT \right) \quad \text{..... (113)}$$

وحيث إن K هي النسبة بين ثابتي السرعة النوعي  $k_1 / k_{-1}$

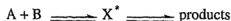
$$\therefore \ln k_1 - \ln k_{-1} = - \Delta G / RT \quad \text{..... (114)}$$

ويمكن التعبير عن ثابتي السرعة كالتالي :

$$\ln k_1 = - \frac{\Delta G_1}{RT} + \text{constant} \quad \text{..... (115)}$$

$$\ln k_{-1} = - \frac{\Delta G_{-1}}{RT} + \text{constant} \quad \text{..... (116)}$$

حيث إن  $\Delta G_1$  ،  $\Delta G_{-1}$  هي التغير في الطاقة الحرة لكلا التفاعلين الأمامي والخلفي على الترتيب : ففي التفاعل التالي :



وجد أن هناك حالة اتزان بين المتفاعلات والمتراكب الفعال ، فإذا كانت  $\Delta G^*$  هي الفرق في الطاقة الحرة بين المتراكب الفعال والمتفاعلات ، نحصل على سرعة التفاعل كالآتي :

$$\ln k_r = - \frac{\Delta G^*}{RT} + \text{constant} \quad \text{..... (117)}$$

وبإعادة الترتيب ، تكتب العلاقة السابقة في الصورة التالية :

$$k_r = v \exp \left( - \Delta G^* / RT \right) \quad \text{..... (118)}$$

وباستخدام الثرموديناميكا الإحصائية ، نجد أن  $v = \frac{KT}{h}$  حيث K هو ثابت بولتزمان ، و h هي ثابت

بلانك . لذا نحصل على العلاقة التالية :

$$k_r = \frac{KT}{h} \exp \left( - \Delta G^* / RT \right) \quad \text{..... (119)}$$

$$k_r = \frac{KT}{h} K^* \quad \dots (120)$$

حيث  $K^*$  هو ثابت الاتزان بين المتفاعلات والمتراكب الفعال .  
ومن قوانين الديناميكا الحرارية ، نجد أنه للتفاعل الكيميائي تكون :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

فيمكن كتابة العلاقة (118) في الصورة التالية :

$$k_r = \frac{KT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{K}\right) \exp\left(\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad \dots (121)$$

حيث إن  $\Delta H^*$  هي إنثالبي التنشيط ،  $\Delta S^*$  هي أنتروبي التنشيط وترتبط طاقة التنشيط بإنثالبي التنشيط بالعلاقة التالية :

$$\Delta H^* = E^* - nRT \quad \dots (122)$$

حيث ( $n = 1$ ) للتفاعلات أحادية الجزيئية الغازية ، ولكل التفاعلات التي تتم في أوساط سائلة ،  
وتساوي ( $n = 2$ ) للتفاعلات ثنائية الجزيئية الغازية .

ويمكن كتابة قانون السرعة بمعلومية أنتروبي التنشيط وطاقة التنشيط .

في التفاعلات الغازية أحادية الجزيئية ، وكذا التفاعلات في الأوساط السائلة ، يعبر عن ثابت السرعة  $k_r$  للتفاعل بالقيمة التالية :

$$k_r = \frac{KT}{h} \exp\left(1 + \frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) \quad \dots (123)$$

في التفاعلات ثنائية الجزيئية حيث ( $n = 2$ ) تكون  $Kr$  كما يلي :

$$k_r = \frac{KT}{h} \exp\left(2 + \frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(\frac{-E^*}{RT}\right) \quad \dots (124)$$

وبمقارنة المعادلة رقم (124) بمعادلة أرهينيوس ، نحصل على معامل التردد ( $A$ ) للتفاعلات ثنائية الجزيئية كما يلي :

$$A = \frac{KT}{h} \exp\left(2 + \frac{\Delta S^*}{R}\right) \quad \dots (125)$$

ويمكن كتابة المعادلة في الصورة العامة التالية ، وفيها يكون معامل التردد ( $A$ ) مرتبطاً بأنتروبي التنشيط :

$$A = \frac{KT}{h} \exp\left(n + \frac{\Delta S^*}{R}\right) \quad \dots (126)$$

حيث ترمز  $n$  للجزيئية للتفاعل المدروس

### التفاعلات المتضمنة ذرات منفردة أو شقوقاً حرة :

كان الاعتقاد فيما مضى أن كل التفاعلات تحدث فى خطوة واحدة . واتضح - فيما بعد - أن معظم التفاعلات الكيميائية تتم على خطوات ، وقد وجد أن كثيراً من التفاعلات تتكون فيها متراكبات وسطية مثل الذرات المنفردة أو الشقوق الحرة ، ويكون الشق الحر عبارة عن ذرة أو جزئ يحتوى على إلكترون منفرد أو أكثر ، وبالتالي تكون الشقوق الحرة بارامغناطيسية ، ومن ثم يكون نشاطها عالياً .

ويمكن تقسيم التفاعلات إلى ثلاثة أنواع : تبعاً لنوع السلسلة المتكونة :

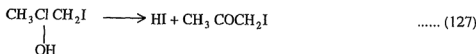
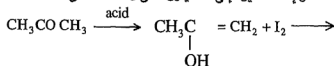
(i) تفاعلات غير متسلسلة .

(ii) تفاعلات متسلسلة خطية .

(iii) تفاعلات متسلسلة متفرغة .

### (i) التفاعلات غير متسلسلة :

فى هذا النوع يكون هناك مركز نشط مثل الشق الحر أو الجزئ .. وهذا التفاعل يعطى مركباً وسطياً ، تتكون بعده النواتج ، والمثال على ذلك هو إضافة اليود إلى الأسيتون ، فى وسط حمضى .



### (ii) تفاعلات المتسلسلة الخطية :

فى هذا النوع من التفاعلات ، يمر التفاعل بثلاث مراحل :

(أ) تنشيط السلسلة .

(ب) نمو أو انتشار السلسلة .

(ج) إيقاف نمو السلسلة ونهاية التفاعل .

(أ) تنشيط السلسلة :

تتم تلك المرحلة ، وذلك بإحداث كسر فى الرابطة الضعيفة للمتفاعل ، وتكوين ما يسمى بالشق الحر أو الذرة المفردة ، والذي يعتبر حاملاً للسلسلة فيما بعد .

(ب) نمو أو انتشار السلسلة :

فى هذه الخطوة يهاجم الشق الحر أحد المتفاعلات لينتج أحد النواتج وشقاً حرّاً آخر . وهذا الأخير يتفاعل ليعطى شقاً حرّاً جديداً ، ويهاجم بدوره أحد المتفاعلات .. وهكذا تستمر هذه المرحلة فى تكوين أحد النواتج وحاملاً للسلسلة .

(ج) إيقاف نمو السلسلة ونهاية التفاعل :

تختفى في هذه المرحلة الشقوق الحرة من وسط التفاعل ، وذلك إما بتفاعلها مع بعضها البعض ، أو بإعادة ترتيب الشق بحيث ينتج جزئ عادي ، وتتحطم بذلك حاملات السلسلة وينتهي التفاعل .

(iii) تفاعلات المتسلسلة المتفرعة :

في بعض التفاعلات خصوصاً التي تحدث عند أكسدة الهيدروكربونات في وسط غازي ، يستمر تكوين الشقوق الحرة بكثافة كبيرة ، وذلك عندما يتفاعل الشق الحر لينتج شقين آخرين أو أكثر ، مثل ما يحدث في تفاعل الهيدروجين مع الأكسجين كما يلي :



وفي هذه التفاعلات ، تزداد أعداد الشقوق الحرة بطريقة مستمرة ، وتزداد بالتالي سرعة التفاعل في وقت قصير ، وقد يؤدي ذلك إلى حدوث انفجار .

3 - نظرية الحالة الثابتة أو الدائمة :

في التفاعلات المتسلسلة الخطية ، يمكن الوصول إلى حالة الثبات بطريقة سريعة حيث إنه يزداد تركيز الشقوق الحرة في بداية التفاعل ثم تصل إلى مرحلة يبقى فيها تركيز الشقوق الحرة ثابتاً ولا يتغير مع الزمن؛ بمعنى أن :

$$\frac{d[\text{Radical}]}{dt} = 0$$

وهذه النظرية ساعدت كثيراً في اشتقاق معادلة أو قانون السرعة نظرياً ، من ميكانيكية التفاعل :

أ- تفاعل الهيدروجين مع البروم :  $\text{H}_2 / \text{Br}_2$

يعتبر تفاعل الهيدروجين مع البروم عند درجة حرارة تتراوح بين  $200^\circ\text{C}$  -  $300^\circ\text{C}$  من النوع المتسلسل الخطي . وقد وجد أن هناك توافقاً كبيراً بين قانون السرعة المشتق من الميكانيكية المقترحة للتفاعل ، والقانون المستنتج من النتائج العملية .

ووجد أن قانون السرعة للتفاعل يتبع المعادلة التالية :

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{k_2[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k'[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]} \quad \text{..... (130)}$$

وقد اقترحت ميكانيكية التفاعل ، وشملت خمس خطوات :





وتمثل في هذا التفاعل كل صفات التفاعلات المسلسلة الخطية ، والخطوة الرابعة هي خطوة غير عادية ؛ حيث يهاجم الشق الحر أحد نواتج التفاعل .

حاملات السلسلة في هذا التفاعل هي ذرات الهيدروجين وذرات البروم المنفردة ، ويتم تكوينها باستمرار في خطوات الانتشار أو النمو . ولإثبات صحة ميكانكية التفاعل المقترحة ، وأنها متماشية مع النتائج العملية ، يجب اشتقاق قانون السرعة من ميكانكية التفاعل . ولاشتقاق هذا القانون ، تتبع الخطوات التالية :

1 - يعبر عن سرعة التفاعل بسرعة تكوين غاز بروميد الهيدروجين ، وتعطى بالعلاقة التالية :

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2 [\text{Br}^*] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}^*] [\text{Br}_2] - k_{-2} [\text{H}^*] [\text{HBr}] \quad \dots\dots (131)$$

2 - بتطبيق نظرية الحالة الثابتة لكل من  $[\text{H}^*]$  ،  $[\text{Br}^*]$  نحصل على :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Br}^*]}{dt} &= 2k_1 [\text{Br}_2] - k_2 [\text{Br}^*] [\text{H}_2] + k_3 [\text{H}^*] [\text{Br}_2] \\ &+ k_{-2} [\text{H}^*] [\text{HBr}] - 2k_{-1} [\text{Br}^*]^2 = 0 \quad \dots\dots (132) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}^*]}{dt} &= k_2 [\text{Br}^*] [\text{H}_2] - k_3 [\text{H}^*] [\text{Br}_2] \\ &- k_{-2} [\text{H}^*] [\text{HBr}] = 0 \quad \dots\dots (133) \end{aligned}$$

3 - بإضافة المعادلة (132) إلى المعادلة (133) ؛ نحصل على المعادلة التالية :

$$2k_1 [\text{Br}_2] - 2k_{-1} [\text{Br}^*]^2 = 0 \quad \dots\dots (134)$$

لذا نحصل على :

$$[Br^*] = (k_1 / k_{-1})^{\frac{1}{2}} [Br_2]^{\frac{1}{2}} \quad \dots (135)$$

من المعادلة (135) ، نحصل على تركيز ذرة الهيدروجين كما يلي :

$$[H^*] = \frac{k_1 [H_2] [Br^*]}{k_3 [Br_2] + k_{-2} [HBr]} \quad \dots (136)$$

بالتعويض في المعادلة (136) من المعادلة (135) عن تركيز ذرة البروم  $[Br^*]$  :

$$[H^*] = \frac{k_2 (k_1 / k_{-1})^{\frac{1}{2}} [H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}}}{k_3 [Br_2] + k_{-2} [HBr]} \quad \dots (137)$$

ويمكن تبسيط المعادلة (131) بإضافة المعادلة (133) إليها ؛ لتعطي العلاقة التالية :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = 2k_3 [H^*] [Br_2] \quad \dots (138)$$

بالتعويض عن المعادلة (137) في المعادلة (138) ، نحصل على :

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_3 k_2 (k_1 / k_{-1})^{\frac{1}{2}} [H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}} [Br_2]}{k_3 [Br_2] + k_{-2} [HBr]} \quad \dots (139)$$

بقسمة البسط والمقام في المعادلة (139) على  $k_3 [Br_2]$  نحصل على المعادلة التالية :

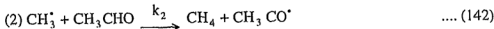
$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2 (k_1 / k_{-1})^{\frac{1}{2}} [H_2] [Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k_{-2} [HBr] / k_3 [Br_2]} \quad \dots (140)$$

ويمكن القول بأن المعادلة (140) تشبه المعادلة (130) ، عندما تكون

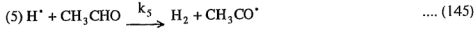
$$k = 2k_2 (k_1 / k_{-1})^{\frac{1}{2}} , k^* = k_{-2} / k_3$$

ب - الانحلال الحرارى للأسييتالدهيد  $CH_3CHO$  :

الشقوق الحرة هي حاملات السلاسل في هذا النوع من التفاعلات ، ورتبة هذا التفاعل هي (1.5) ، وتتضمن الميكانيكية المقترحة لهذا التفاعل ست خطوات :







1 - خطوة التنشيط تنتج شقي الميثيل والفورمايل .

2 - تتفاعل شقوق الميثيل مع الأسيتالدهيد لتعطي الميثان وشق الأسيتيل .

3 - تنحل شقوق الأسيتيل والفورمايل في تفاعلات أحادية الجزيئية ؛ لتعطي أول أكسيد الكربون وشق الميثيل وذرة الهيدروجين المنفردة .

4 - خطوة إيقاف نمو السلسلة ، وتتضمن تكوين غاز الإيثان . من نواتج هذا التفاعل : الميثان - أول أكسيد الكربون - الهيدروجين - غاز الإيثان .

وقد وجد أن معادلة أو قانون السرعة المستنبطة من التجارب العملية هي على الصورة التالية :

$$- \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad \dots (147)$$

لإثبات صحة الميكانيكية المقترحة ، يمكن استنتاج قانون السرعة من ميكانيكية التفاعل السابق ذكرها . يعطى معدل انحلال الأسيتالدهيد بالمعادلة التالية :

$$\begin{aligned} - \frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} &= k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] \\ &+ k_5 [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] \quad \dots (148) \end{aligned}$$

و بتطبيق نظرية الحالة الثابتة على كل الشقوق الناتجة في ميكانيكية التفاعل المقترحة نحصل على :

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CH}_3^\bullet]}{dt} &= k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] \\ &+ k_3 [\text{CH}_3\text{CO}^\bullet] - 2 k_6 [\text{CH}_3^\bullet]^2 = 0 \quad \dots (149) \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{CHO}^\bullet]}{dt} = k_4 [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_4 [\text{CHO}^\bullet] = 0 \quad \dots (150)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{CH}_3\text{CO}^\bullet]}{dt} &= k_2 [\text{CH}_3^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3 [\text{CH}_3\text{CO}^\bullet] \\ &+ k_5 [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] = 0 \quad \dots (151) \end{aligned}$$

$$\frac{d[\text{H}^\bullet]}{dt} = k_4 [\text{CHO}^\bullet] - k_5 [\text{H}^\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] = 0 \quad \dots (152)$$

بضم المعادلتين (150) ، (152) ، نحصل على :

$$[\text{H}^\bullet] = k_1 / k_5 \quad \dots (153)$$

بالإضافة إلى ذلك ، عند جمع المعادلة (149) ، (151) نجد أن :

$$k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - 2 k_6 [\text{CH}_3^{\cdot}]^2 + K_5 [\text{H}^{\cdot}] [\text{CH}_3\text{CHO}] = 0 \quad \dots (154)$$

بالتعويض بالمعادلة (153) في المعادلة (154) :

$$\therefore 2k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] = 2k_6 [\text{CH}_3^{\cdot}]^2 \quad \dots (155)$$

$$[\text{CH}_3^{\cdot}] = (k_1 / k_6)^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{\frac{1}{2}} \quad \dots (156)$$

بالتعويض عن المعادلتين (153) ، (156) في المعادلة (158) ، نحصل على ما يأتي :

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = 2 k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2 (k_1 / k_6)^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{\frac{1}{2}} \quad \dots (157)$$

وحيث إن الخطوة الأولى (الابتدائية) تكون بطيئة : مقارنة بخطوات النمو أو الانتشار ، نحصل على

المعادلة التالية :

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_2 (k_1 / k_6)^{\frac{1}{2}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2} \quad \dots (158)$$

وذلك يتفق مع قانون السرعة الذي حصلنا عليه بالتجربة . ومن خصائص هذا التفاعل أن الطاقة الكلية

الفعالة تقل كثيراً عن الطاقة اللازمة لكسر الرابطة (c - c) في الخطوة الابتدائية (خطوة تنشيط السلسلة) ،

ويتضح هذا من عملية التطل الحراري للأسييتالدهيد من المعادلة (158) نجد أن :

$$k_r = k_2 (k_1 / k_6)^{\frac{1}{2}}$$

ويعلمية معامل التردد والطاقة الفعالة في الخطوات المنفردة ، نحصل على العلاقة التالية :

$$k_r = A_2 \exp(-E_2^* / RT) \frac{A_1 \exp(-E_1^* / RT)^{\frac{1}{2}}}{A_6 \exp(-E_6^* / RT)^{\frac{1}{2}}} \quad \dots (159)$$

$$k_r = A_2 \left( \frac{A_1}{A_6} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( \frac{- \left[ E_2^* + \frac{1}{2} (E_1^* - E_6^*) \right]}{RT} \right) \quad \dots (160)$$

وبالتالي تكون الطاقة الفعالة الكلية هي :

$$E^* = E_2^* + \frac{1}{2} (E_1^* - E_6^*) \quad \dots (161)$$

وحيث إن الطاقة الفعالة للخطوة الابتدائية هي 332 كيلو جو / مول ، والطاقة الفعالة للخطوة النهائية

(إيقاف النمو في السلسلة) هي الصفر يمكن حساب  $E^*$  ، من معرفة قيمة  $E_2^*$  .

ومن قياسات التفسير الضوئي للأسييتالدهيد ، أمكن حساب قيمة  $E_2^*$  ، ووجدت أنها تساوي 32 kJ /

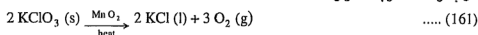
mole ، وبالتعويض في المعادلة (161) نحصل على قيمة  $E^*$  كالتالي :

$$E^* = 32 + \frac{1}{2} (332 - 0) = 198 \text{ kJ / mole}$$

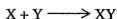
وهي تتفق إلى درجة كبيرة مع تلك القيمة الناتجة عملياً ، وهي 193 كيلو جول/مول، وهكذا وجد أنها تقل كثيراً عن تلك القيمة اللازمة لكسر الرابطة (c - c) لجزيئ الأسيتالدهيد .

### الحفز : Catalysis

العامل الحفاز هو مادة تغير (تزيد أو تقلل) من سرعة التفاعل ، دون أن تدخل في التفاعل . والعامل الحفاز يمتاز بأنه يمكن استرجاعه بعد التفاعل ، دون أن يعتريه أى تغير يذكر. فمثلاً ، يمكن تحضير الأكسوجين بتسخين كلورات البوتاسيوم ( $\text{KClO}_3$ ) ، ويمكن أن تستخدم كمية صغيرة من ثنائي أكسيد المنجنيز كعامل حفاز في هذا التفاعل . وفي وجود ثنائي أكسيد المنجنيز ، يكون التفاعل سريعاً ، ويتم الانحلال بسرعة عند درجات حرارة منخفضة .



يكتب العامل الحفاز فوق السهم الموجود في المعادلة ؛ حيث إنه لا يدخل ضمن المتفاعلات في المعادلة . التفاعل المحفز يسلك مساراً يختلف عن التفاعل غير المحفز ؛ فعلى سبيل المثال إذا أخذنا في الاعتبار تفاعلاً يحدث بالتصادم بين جزيئات X ، Y ممثلاً بالمعادلة التالية :



فإن التفاعل المحفز يمكن أن يتم على خطوتين :



حيث إن C هو العامل الحفاز . من الملاحظ أن العامل الحفاز استهلك في الخطوة الأولى واسترجع في الخطوة الثانية . ويمكن استخدامه مرة أخرى . ويمكن استخدام كمية صغيرة منه ، تكون كافية لتحفيز التفاعل ، ويكون عمل الحفاز هو فتح مسار جديد يحدث فيه التفاعل . وفي العادة يكون المسار الجديد له طاقة تنشيط أقل كثيراً من المسار غير المحفز ، وهذا يؤدي إلى زيادة سرعة التفاعل المحفز . ويلاحظ أن حرارة التفاعل  $\Delta H$  للتفاعل المحفز هي نفسها  $\Delta H$  للتفاعل غير المحفز .

وفي التفاعلات الانعكاسية ، يكون فعل العامل الحفاز على التفاعلات العكسية هو نفسه على التفاعل الأمامي ، وتقل طاقة التنشيط للتفاعل العكسي بالقدر نفسه الذي تقل به طاقة التنشيط للتفاعل الأمامي . والحفز المتجانس يكون فيه الحفاز من صنف المتفاعلات نفسه ، والمثال على ذلك في الأساط الغازية هو تأثير غاز الكور على انحلال ثنائي نيتروجين الأكسيد . وثنائي نيتروجين الأكسيد  $\text{N}_2\text{O}$  يكون خاملاً عند درجة حرارة الغرفة ولكن عند  $600^\circ\text{C}$  ينحل تبعاً للمعادلة التالية :



يتم التفاعل غير المحفز على خطوات كما يلي :



1 - نتيجة التصادمات بين الجزيئات تكتسب بعض جزيئات الغاز طاقة كافية لكسر الرابطة بين  $\text{N}_2$  ,  $\text{O}$  , كما في التفاعل السابق .

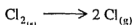
2 - حيث إن الأكسجين الذرى له نشاط عالٍ ، فإن ذرات الأكسجين تتحد مع جزيئات أخرى من  $\text{N}_2\text{O}$  :



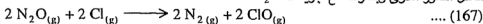
يكون الناتج النهائي هو غاز الأكسجين وغاز النيتروجين ، ويعتبر غاز الأكسجين الذرى منتجاً وسطياً ، وليس منتجاً نهائياً . وقد وجد أن طاقة التنشيط لهذا التفاعل غير المحفز تصل إلى 240 كيلو جول/مول .

يمكن لهذا التفاعل أن يحفز بكمية قليلة من غاز الكلور ، ويسلك التفاعل في هذه الحالة مساراً مختلفاً عن المسار السابق ، ويحدث ذلك في الخطوات التالية :

1 - عند درجة حرارة التجربة ، وخصوصاً في وجود ضوء الشمس ، تنحل بعض جزيئات غاز الكلور إلى ذرات كلور



2 - يتفاعل الكلور الذرى وبسرعة مع جزيئات  $\text{N}_2\text{O}$  .



3 - تنحل جزيئات  $\text{ClO}$  الضعيفة الثبات كما يلي :

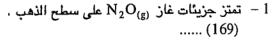


يلاحظ أن العامل الحفاز ( $\text{Cl}_2$ ) يعود إلى حالته الأصلية في الخطوة الأخيرة ، وتكون النواتج النهائية لهذا التفاعل هي ( $2 \text{N}_2$  ,  $\text{O}_2$ ) ، وهي النواتج نفسها في التفاعل غير المحفز . ويلاحظ أن كلاً من  $\text{Cl}$  ،  $\text{ClO}$  ليسوا نواتج ؛ لأنه تم استهلاكها في الخطوات التي تلت تكوينها ، وقد وجدت طاقة التنشيط للتفاعل المحفز بالكلور أنها 140 كيلو جول / مول ، وهي أقل من طاقة التنشيط للتفاعل غير المحفز .

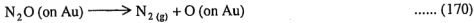
في الحفز غير المتجانس ، لا يكون العامل الحفاز من صنف المتفاعلات نفسه . ويحدث امتزاز للمواد المتفاعلة على سطح الحفاز ، ويحدث التفاعل على سطح العامل الحفاز . والامتزاز عملية تلتصق فيها جزيئات الأصناف المتفاعلة على سطح الحفاز ، ويستخدم الفحم النباتي - على سبيل المثال - في الأقمشة المستخدمة للوقاية من الغازات السامة . ويحدث الحفز غير المتجانس في الغالب خلال عملية الامتزاز الكيميائي ، والتي يحدث فيها أن تلتصق على سطح الحفاز (جزيئات الغاز الممتز) ، وذلك بروابط تشبه في قوتها الروابط الموجودة في المركبات الكيميائية .

وعند تكوين مثل هذه الروابط ، فإنه تحدث للجزيئات الممتزة تغيرات في الترتيب الإلكتروني . وبعض هذه الروابط تستطيل وتضعف ، وفي بعض الأحيان يحدث كسر في مثل هذه الروابط .

فعلى سبيل المثال ، تتمزج جزيئات الهيدروجين على سطح البلاتين أو البالاديوم أو النيكل أو على سطح العناصر الأخرى على هيئة ذرات هيدروجين . وإذا تعمل كأنها مركبات وسطية فى التفاعلات المحفزة السطحية . ويمكن لانهلال غاز ثنائى نيتروجين الأكسيد أن يحفز فى وجود الذهب كعامل حفاز ، ويمكن كتابة الخطوات التى يتم بها الحفز كما يلى :



2 - تضعف الرابطة بين ذرة الأكسجين وذرة النيتروجين القريبة منها (المجاورة لها) ، وذلك عندما ترتبط ذرة الأكسجين بالذهب ، ومعنى أصبح تنكسر الرابطة  $\text{O} \text{---} \text{N}$  ، وينطلق غاز النيتروجين على هيئة جزيئات الغاز .



3 - تتحد ذرتا الأكسجين الموجودتان على سطح الذهب لتكونا جزئى الأكسجين ، الذى ينطلق إلى الوسط الغازى ، تاركاً سطح الذهب .



وطاقة التنشيط لهذا التفاعل هى 120 كيلو جول / مول ، وهى أقل من طاقة التنشيط للتفاعل غير المحفز أو التفاعل المحفز بالكور .

وقد وجد أن الخطوة الثانية فى ميكانيكية التفاعل المحفز بالذهب هى الخطوة المحددة لسرعة التفاعل . وتتناسب سرعة هذه الخطوة مع الكسر من سطح الذهب الذى يمتزج على سطحه جزيئات من  $\text{N}_2\text{O}$  . إذا كان نصف سطح الذهب مغطى بالغاز ، فإن الخطوة الثانية تكون أسرع مما لو كان السطح مغطى بربعه بالغاز فقط ، وهذا الكسر من السطح المغطى يتناسب تناسباً طردياً مع ضغط الغاز  $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$  ، إذا كان الضغط منخفضاً ، فإن الجزء المغطى بالغاز يكون صغيراً ، وتكون سرعة التفاعل متناسبة مع تركيز غاز  $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$  ، ويكون الانحلال تفاعلاً أحادى الرتبة

$$(172) \dots\dots \text{rate} = k [\text{N}_2\text{O}]$$

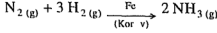
عند ضغوط عالية من  $\text{N}_2\text{O}$  ، يغطى سطح الذهب بالغاز تماماً ، وفى هذه الحالة يكون الكسر من السطح = 1 . وعند هذه الظروف ، تصير رتبة التفاعل صفر ؛ بمعنى أن سرعة التفاعل لا تتأثر بالتغير فى تركيز غاز  $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$  :

$$(173) \dots\dots \text{rate} = k$$

تحدد نشاطية العامل الحفاز بالتركيب الإلكتروني وترتيب الذرات للمتفاعلات الموجودة على سطح الحفاز . ويعتقد أن العيوب الموجودة فى الشبكة البلورية للحفاز الصلب ، وعدم انتظام التركيب البلورى تكون مراكز نشطة للحفاز .

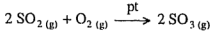
يمكن لسطوح بعض العوامل الحفازة أن تتغير بإضافة بعض المواد ، التى تسمى منشطات الحفز ، وهى تزيد من نشاط الحفاز .

وفى تخليق النوشادر :



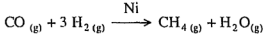
(174) .....

يزيد من نشاطية الحديد كعامل حفاز وجود كميات قليلة من البوتاسيوم أو الفاناديوم .  
وعلى جانب آخر ، توجد بعض المواد التى تقلل من نشاط الحفاز ، وتسمى مسممات الحفز . ومن أمثلة  
مسممات الحفز نجد أن وجود كميات قليلة من الزرنيخ تقلل قدرة البلاتين كعامل حفاز ، وذلك فى تحضير  
ثالث أكسيد الكبريت من ثانى أكسيد الكبريت .



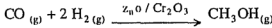
(175) .....

تتكون زرنيخات البلاتين على سطح البلاتين ، وتوقف نشاطه الحفزى .  
وتتميز العوامل الحفازة بنوعيتها فى النشاطية ، فى بعض الأحيان يمكن لمادة ما أن تحفز تخليق  
مجموعة من النواتج من بعض المتفاعلات ، بينما يمكن لمادة أخرى أن تحفز تخليق مجموعة أخرى من  
النواتج ، وذلك من المتفاعلات السابقة نفسها ، والمثال على ذلك هو أنه يمكن لخليط من أول أكسيد الكربون  
والهيدروجين أن يتفاعلا ؛ لينتجا مخلوطاً من الهيدروكربونات ، أحدهما هو الميثان  $\text{CH}_4$  .



(176) .....

وعلى جانب آخر يتكون الميثانول (الكحول الميثيلى) ؛ نتيجة اتحاد أول أكسيد الكربون والهيدروجين ،  
عندما يستخدم خليطاً من أكاسيد اأارصين والكروم تبعاً للمعادلة التالية :



(177) .....

والعوامل الحفازة المستخدمة فى العمليات الطبيعية تسمى الإنزيمات ، وتتضح أهمية الإنزيمات فى  
بعض العمليات الحيوية التى يقوم بها جسم الإنسان ، والتى لها أهمية كبيرة لحياة الإنسان .  
ومن أمثلة هذه العمليات : الهضم ، التنفس ، تخليق الخلية . وتوجد آلاف من الإنزيمات ، لكل منها  
فعالية معينة فى عملية حيوية معينة .

### أسئلة ومسائل عامة

- 1 - تخير الإجابة الصحيحة فيما يلي :
  - أ - تفاعل ذرة الهيدروجين مع جزيء بروميد الهيدروجين في التفاعل المتسلسل بين الهيدروجين والبروم يعتبر واحداً من المراحل الثلاث التالية:
    - أ - الانتشار . ب - الكبت . ج - المرحلة الابتدائية .
  - ب - العلاقة بين التصادم المثمر والتصادم الكلى في تفاعل ما تكون كالتالي:
    - أ - التصادم الكلى = التصادم المثمر .
    - ب - التصادم الكلى < التصادم المثمر .
    - ج - التصادم الكلى > التصادم المثمر .
  - ج - ترتيب غير مستقر للذرات يتواجد لفترة محدودة ، وله طاقة وضع عالية، مقارنة بالمتفاعلات والنواتج :
    - أ - مركب وسطي .
    - ب - متراكب فعال .
    - ج - ناتج ثانوي .
  - د - التناسب بين  $t_{1/2}$  ، للتركيز الابتدائي للمتفاعل  $[A]_0$  للتفاعل ذي الرتبة صفر يأخذ الشكل التالي :
    - أ -  $t_{1/2} \propto [A]_0^0$  .
    - ب -  $t_{1/2} \propto [A]_0^{-1}$  .
    - ج -  $t_{1/2} \propto [A]_0$  .
  - هـ - في التفاعلات الطاردة للحرارة ، تكون علاقة طاقة التنشيط للتفاعل الأمامي بمثيلتها للتفاعل العكسي ، هي :
    - أ -  $(E_a)_f, f = (E_a)_r, r - 1$  .
    - ب -  $(E_a)_f, f > E_a, r - 1$  .
    - ج -  $E_a, f < E_a, r - 1$  .
  - و - في التفاعلات ذات الخطوة الواحدة ، تكون العلاقة بين المجموع الجبري لمعاملات المتفاعلات في المعادلات الكيميائية والمجموع الجبري لأسس تركيزات المتفاعلات في قانون السرعة ، على النحو التالي :
    - \*  $\sum \text{Coeff} > \sum \text{exponents}$  .
    - \*  $\sum \text{Coeff} = \sum \text{exponents}$  .
    - \*  $\sum \text{Coeff} < \sum \text{exponents}$  .

و - تكون وحدات ثابت السرعة k لتفاعل ثنائي الرتبة :

$$* \text{sec}^{-1}$$

$$* \text{litre}^2 \text{mole}^{-2} \text{sec}^{-2}$$

$$* \text{litre} \text{mole}^{-1} \text{s}^{-1}$$

ح - فى تجربة انحلال غاز الأوزون ، الذى يتبع التفاعل التالى :



ياخذ قانون السرعة للتفاعل الصورة التالية :

$$* \text{Rate} = \frac{K_a [\text{O}_2]}{[\text{O}_3]^2}$$

$$* \text{Rate} = \frac{K_a [\text{O}_3]}{[\text{O}_2]}$$

$$* \text{Rate} = \frac{K_a [\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

ط - الصورة التكاملية لمعادلة سرعة التفاعل الأحادى الرتبة تكون فيها قيمة  $k_f t$  كالتالى :

$$* \frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0}$$

$$* \frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]}$$

$$* \ln [A]_0 / [A]$$

ى - تبعاً لنظرية التصادم البسيطة ، فإن العلاقة بين سرعة التفاعل وسرعة التصادم تكون كالتالى :

$$* \text{سرعة التصادم} = \text{سرعة التفاعل}$$

$$* \text{سرعة التصادم} < \text{سرعة التفاعل}$$

$$* \text{سرعة التصادم} > \text{سرعة التفاعل}$$

2 - اشرح تأثير درجة الحرارة على سرعة التفاعل . وكيف تفسر ذلك على أساس نظرية التصادم ؟

3 - لماذا نحتاج إلى معرفة سرعة التفاعل ؟

4 - ما الفرق بين المعادلة الكلية للتفاعل وخط سير التفاعل ؟

5 - ما الخطوة المحددة لسرعة التفاعل ؟

6 - ماذا نقصد بطاقة التنشيط ؟

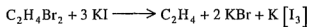
7 - ما أثر الحفاز على سرعة التفاعل ، وكيف تفسر ذلك ؟



8 - ما الإنزيمات ؟ انكر أمثلة لها .

9 - كيف تقاس سرعة التفاعل ؟

10 - للتفاعل



يوجد أن تركيز  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 = 0.500$  0.500 0.500 مولار

تركيز  $\text{KI} = 1.80$  7.200 1.800 مولار

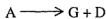
سرعة التفاعل = 0.27 1.080 0.810 مولار / ثانية

اوجد قانون سرعة التفاعل .

11 - للتفاعل



يوجد أن خط سير التفاعل كما يلي :



بطيئة .....



سريعة .....

ما قانون سرعة التفاعل ؟



## الفصل الثامن

### الكيمياء الكهربائية

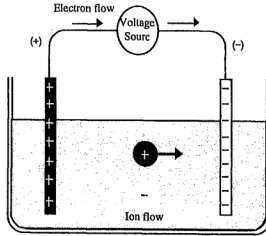
---

- ◆ الوحدات الكهربائية والعلاقة بينها
- ◆ قانونى فاراداي والمكافئات الكهربائية الكيميائية
- ◆ التوصيل المعدنى
- ◆ التوصيل الإلكتروني
- ◆ قياس التوصيل المكافئ
- ◆ تطبيقات على قياسات التوصيل الكهربى
- ◆ تعيين ذوبانية الأملاح شحيحة الذوبان فى الماء
- ◆ المعايرة بطريقة التوصيل
- ◆ معايرة الأحماض بالقواعد
- ◆ الخلايا الجلفانية
- ◆ القوة الدافعة الكهربائية
- ◆ خلايا التركيز
- ◆ الخلايا الجلفانية التجارية
- ◆ خلايا الوقود
- ◆ أسئلة ومسائل عامة .



### مقدمة :

الكيمياء الكهربائية هو ذلك الفرع من الكيمياء ، الذى يهتم بدراسة التحولات الكيميائية ، الناتجة عن مرور التيار الكهربى ، وكذا إنتاج الكهرباء عن طريق التحولات الكيميائية .  
وتضع الكيمياء الكهربائية تفسيراً لكثير من الظواهر ، مثل : تنقية المعادن ، وتكاثف المعادن ، وتفاعلات الأيونات مع بعضها ومع المذيب فى المحلول .  
والظاهرة المعروفة فى الكيمياء الكهربائية ولها أهمية كبيرة ، هى ظاهرة التحليل الكهربى ، ويسمى المحلول الموصل للتيار الكهربى بالمحلول الإلكتروليتى . والقطب الذى تتجه ناحيته الأيونات يسمى الأنود ، والقطب الذى تتجه نحوه الكاتيونات يسمى الكاثود .



شكل (1-8) : خلية تحليل كهربى .

### الوحدات الكهربائية والعلاقة بينها :

أمكن تطبيق قانون أوم على محاليل الإلكتروليتات ، وينص هذا القانون على أن شدة التيار  $I$  تتناسب تناسباً طردياً مع القوة الدافعة الكهربائية المستخدمة  $E$  ، وعكسياً مع المقاومة  $R$  : أى إن :

$$I = \frac{E}{R} \quad (1) \dots\dots$$

ويعبر عن  $I$  بوحدات الأمبير ، و  $E$  بالفولت ، و  $R$  بالأوم

### الأمبير الدولى :

هو كمية الكهرباء التى إذا أممرت لمدة ثانية واحدة فى محلول ملح من أملاح الفضة ، ترسبت 1.118 ملليجرام من الفضة .

### الأوم الدولي :

هو مقاومة عمود من الزئبق طوله 106.3 سنتيمتر ووزنه 14.45 جرام ، ونو مقطع متجانس .

### الفولت الدولي :

هو ذلك الفولت اللازم لإمرار تيار قدره واحد أمبير دولي ، خلال مقاومة ، مقدارها واحد أوم دولي .  
وتقاس كمية الكهرباء بالكولوم الدولي ، وهي كمية الكهربائية التي تنتقل بتأثير تيار قدره أمبير واحد في الثانية الواحدة .

والشحنة الكهربائية Q المحمولة بتيار I في زمن t من الثانى هي :

$$Q = I t \quad (2) \dots\dots$$

وكمية الكهرباء على واحد مول من الإلكترونات ، هي 96.500 كولوم ، وتسمى الفاراداي.

### قانونى فاراداي والمكافئات الكهربائية الكيميائية :

أجرى فاراداي دراسة كمية على العلاقة بين كمية التحلل الناتجة بالتيار الكهربى وكمية الكهرباء .  
وقد لخص دراسته هذه فى قانونين ، سميا باسمه .

### القانون الأول لفاراداي :

وينص على أن كتلة المادة الداخلة فى أى تفاعل (أو المترسبة) عند الأقطاب تتناسب تناسباً طردياً مع كمية الكهرباء المارة ، خلال المحلول الإلكتروليتى

$$m \propto Q \quad (3) \dots\dots\dots$$

$$m \propto I t \quad (4) \dots\dots\dots$$

$$m = z I t \quad (5) \dots\dots\dots$$

حيث m هي كتلة الأيون المنطلق ، عند مرور تيار شدته I أمبير لمدة t ثانية ، z هو ثابت التناسب ، ويسمى المكافئ الكيميائى الكهربى ، وعندما تكون (I=1) ، فإن (t=1) ،  $m = z$  .

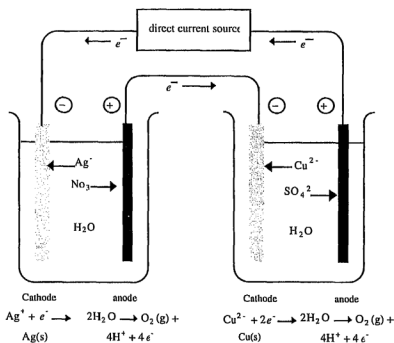
ويعرف المكافئ الكيميائى الكهربى بأنه كتلة الأيون المترسبة ؛ نتيجة مرور تيار قدره واحد أمبير لمدة ثانية واحدة . وهذا القانون يكون صالحاً للتطبيق ، عندما تمر الكهرباء خلال موصل إلكترولى ، ولا يعتمد على درجة الحرارة أو الضغط أو طبيعة المذيب .

### القانون الثانى لفاراداي :

ينص هذا القانون على أن أوزان المواد المختلفة المترسبة بالكمية نفسها من الكهرباء تتناسب تناسباً طردياً مع الأوزان المكافئة لهذه المواد .

الأوزان المكافئة فى علاقة فاراداي ، هي الوزن الذرى للمادة ، مقسوماً على عدد الإلكترونات الداخلة لتكوين واحد مول من المادة فى تفاعل القطب ؛ فإذا مر تيار فى الوقت نفسه خلال محاليل كبريتات النحاس

ونترات الفضة ، فإن كميات النحاس والفضة المترسبة عند الكاثود تتناسب مع المكافئات الكيميائية لها ، أى تكون 31.78 ، 107.8 جراماً على التوالي .



شكل (8 - 2) : خلية تحليل لكل من نترات الفضة وكبريتات النحاس .

التفاعل عند الأقطاب لحلول يحتوى على أيونات النحاسيك :



وحيث إن هناك إلكترونين فى هذا التفاعل والنحاس ثنائى التكافؤ يكون :

$$\text{الوزن المكافئ للنحاس} = \frac{\text{الوزن الذري}}{2} = \frac{63.56}{2} = 31.78$$

أما فى المحلول المحتوى على أيونات الفضة ، يكون تفاعل القطب هو :



حيث إن هذا التفاعل يتضمن إلكترونات واحد فقط والفضة أحادية التكافؤ ، الوزن المكافئ للفضة هو الوزن الذرى نفسه أى 107.89 .

مثال : (1)

أمر تيار ثابت الشدة فى محلول يحتوى على أيونات كلوريد الذهب  $\text{AuCl}_4$  بين قطبين من معدن الذهب ، وبعد مدة عشر دقائق زاد وزن الكاثود بمقدار 1.314 جرام .

ما كمية الشحنة المارة فى المحلول وكذا شدة التيار المار ؟

### الحل:

عند الكاثود تم اختزال أيون الذهب إلى معدن الذهب كما يلي :



$$\text{moles of Au} = \frac{1.314 \text{ gm Au}}{197 \text{ gm / mole}}$$

$$= 6.67 \times 10^{-3} \text{ mole Au}$$

$$Q = \left( 6.67 \times 10^{-3} \text{ mole Au} \right) \times \left( \frac{3 \text{ mole electron}}{\text{mole Au}} \right)$$

$$= 2.00 \times 10^{-2} \text{ Faraday}$$

$$I = Q / t = \frac{(2.00 \times 10^{-2} \text{ F}) (96,500 \text{ C/F})}{600 \text{ s}}$$

$$= 3.22 \text{ Amperes}$$

### التوصيل المعدنى :

التيار الكهربى هو عبارة عن انسياب الشحنة الكهربائية ، ففى المعادن تحمل الشحنة بالإلكترونات ، ويسمى التوصيل الكهربى فى هذه الحالة بالتوصيل المعدنى .

فعندما تتدفق الإلكترونات فى إحدى نهايات السلك المعدنى ، فإن الإلكترونات الداخلة تزيح الإلكترونات الموجودة فى السحابة ، وتأخذ الإلكترونات المزاحة أماكن أخرى جديدة ، وهذا التأثير ينتقل بطول السلك ؛ حتى يتم طرد الإلكترونات من السلك فى النهاية الأخرى للسلك . ويعتبر مصدر التيار الكهربى مضخة إلكترونية ، تساعد على دفع إلكترونات فى إحدى نهايات الدائرة وتخرجها من النهاية الأخرى .

وفى كل موضع من السلك ، لابد من الاحتفاظ بما يسمى بالتعادل الكهربى ؛ حيث إن معدل دخول الإلكترونات يتساوى مع معدل خروجها ، وعليه فالتشابه بين انسياب الكهربائية وانسياب سائل يكون كبيراً . يندفع التيار الكهربى خلال الدائرة الكهربائية ؛ نتيجة الاختلاف فى الجهد الكهربى ، والذي يقاس بالفولت . ويلزم شغل قدره (1) جول لتحريك (1) كولوم من جهد منخفض إلى جهد عالٍ ، عندما يكون الفرق فى الجهد بين نقطتين قدره (1) فولت ، فالفولت = جول / كولوم . والجول هى وحدة الطاقة ، وتساوى الفولت × الكولوم ، واهتزاز أيونات الفلز حول مواقعها فى الشبكة البلورية للمعدن يقاوم انسياب الكهرباء فى المعدن .

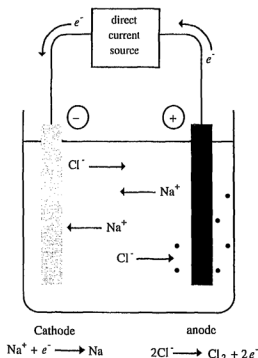
وتتداخل هذه الاهتزازات مع حركة الإلكترونات وتقاوم التيار . وقد وجد أن رفع درجة الحرارة يزيد من الحركة الاهتزازية للأيونات فى الفلز ، وبالتالي تزداد مقاومة المعادن لمرور التيار الكهربى .

### التوصيل الإلكتروليتى Electrolytic Conduction :

تحمل الشحنة الكهربائية بالأيونات الحرة الحركة ؛ حيث يظهر التوصيل الإلكتروليتى فى مصهور الأملاح ، وفى المحاليل المائية للإلكتروليتات . فالتيار المار فى موصل إلكتروليتى يتطلب تغييراً كيميائياً



مصاحباً لحركة الأيونات ، ويتضح التوصيل الإلكتروليتي من الشكل (8 - 3) ، وذلك للتحليل الكهربى لمصهور كلوريد الصوديوم بين قطبين خاملين .



شكل (8 - 3) : التحليل الكهربى لمصهور كلوريد الصوديوم .

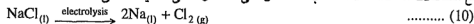
يضع مصدر التيار إلكتروليتات فى القطب الأيسر ، الذى يعتبر سالب الشحنة وتسحب الإلكتروليتات من القطب الأيمن الموجب . وفى المجال الكهربى فإن كاتيونات الصوديوم الموجبة تتجه ناحية القطب السالب (الكاثود) ، أما أيونات الكلوريد (الأنيونات) فتتجذب ناحية القطب الموجب الأنود . فعند الكاثود تستقبل الأصناف الكيميائية إلكتروليتات ، ويتم اختزالها . أما عند الأنود فإن الأصناف الكيميائية تفقد إلكتروليتات ، وبالتالي تتأكسد ؛ وفى الخلية الموضحة بالرسم تختزل أيونات الصوديوم الموجبة :



وتتأكسد أيونات الكلوريد السالبة عند الأنود :



ويجمع التفاعلات الحادثة عند الأقطاب ، نحصل على التفاعل الكلى للخلية كالتالى :



ففى العملية التى تتم فى الخلية التجارية لإنتاج فلز الصوديوم ، يضاف كلوريد الكالسيوم لخفض درجة انصهار كلوريد الصوديوم وتستخدم الخلية عند  $600^{\circ}\text{C}$  ، ويكون معدن الصوديوم الناتج منصهراً عند هذه الدرجة .

ويعتمد التوصيل الإلكتروليتى على حركة الأيونات ، ومن العوامل المؤثرة على التوصيل الإلكتروليتى :

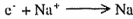
(1) قوة التجاذب بين الأيونات .

(2) مذابوية الأيونات .

(3) لزوجة المذيب .

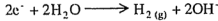
وتقل مقاومة الموصلات الإلكتروليتية برفع درجة الحرارة : أى يزداد التوصيل ، وتستخدم طرق مشابهة لتحضير عناصر شديدة النشاط ، مثل : البوتاسيوم والكالسيوم . وعند إتمام عملية التحليل الكهربى فى وسط مائى ، يمكن أن تدخل الماء فى تفاعلات الأقطاب ، فضلاً عن الأيونات الناتجة من المادة المذابة . ففى التحليل الكهربى لمحلول كبريتات الصوديوم ، تتحرك أيونات الصوديوم ناحية الكاثود ، بينما تتجه أيونات الكبريتات السالبة ناحية الأنود . ومن الصعب على كلا الأيونين أن يفقدا شحناتهما : فعندما يتم التحليل فى وجود أقطاب خاملة ، ينطلق غاز الهيدروجين عند الكاثود ، ويكون المحلول المحيط بالقطب قلويًا .

وفضلاً عن اختزال أيونات الصوديوم الموجبة عند الكاثود



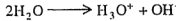
(11) .....

فإن التغير النهائى الذى يحدث هو اختزال جزيئات الماء



(12) .....

وحيث إن الماء إلكتروليت ضعيف جداً ، فيتأين من الماء النقى حوالى  $2 \times 10^{-7} \%$  عند  $25^{\circ}\text{C}$  ، طبقاً للمعادلة التالية :



(13) .....

والتي يمكن كتابتها على الصورة التالية :

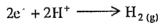


(14) .....

وتتبادل أيونات الهيدروجين الناتجة عن تفكك الماء كما يلى :

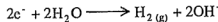


(15) .....



(16) .....

بجمع المعادلتين (15) ، (16) نحصل على المعادلة التالية :



(17) .....

ينتج عن اختزال الماء عند الكاثود تصاعد غاز الهيدروجين ، وتكون أيونات الهيدروكسيد السالبة .

تحدث عملية الأكسدة عند الأنود ، وفي التحلل المائي لكبريتات الصوديوم تتجه الأنيونات  $SO_4^{2-}$  ناحية الأنود ، ومن الصعوبة أكسدة الكبريتات التي عندما تتأكسد تتبع التفاعل التالي :

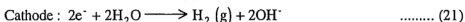
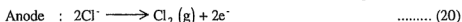


لهذا فإن الماء هو الذي يتأكسد عند الأنود ، ويكون الشكل النهائي للتفاعل كما يلي :

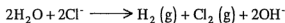


ويتصاعد غاز الأكسجين عند الأنود ، ويصبح المحلول المحيط بالقطب حامضياً .

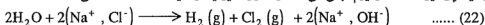
وإذا أجرى التحليل الكهربى لمحلول كلوريد الصوديوم بين أقطاب خاملة ، يحدث تعادل للأنيونات دون الكاتيونات ، ويظهر كما يلي :



بجمع المعادلتين :

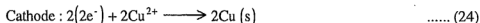
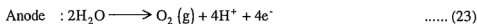


وحيث إن أيونات الصوديوم تبقى في المحلول دون تغير يذكر ، يحدث التفاعل التالي :

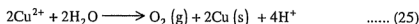


وتعتبر هذه الطريقة مصدراً تجارياً لغاز الهيدروجين وغاز الكلور . ويعد تبخير المحلول بعد عملية التحليل الكهربى نحصل على هيدروكسيد الصوديوم.

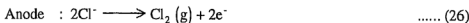
وفي عملية التحليل الكهربى لمحلول كبريتات النحاس بين قطبين خاملين ، كما في الجانب الأيمن من الشكل (4-8) يحمل التيار كلاً من أيونات النحاسيك  $Cu^{2+}$  والكبريتات  $SO_4^{2-}$  ، ويتعادل في ذلك الكاتيونات الحاملة للتيار ، ولا يحدث ذلك بالنسبة للأنيونات .



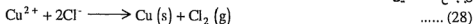
بجمع المعادلتين :



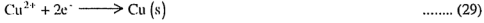
أما في التحليل الكهربى لمحلول مائي من كلوريد النحاسيك بين قطبين خاملين يتعادل كلا الأيونان  $Cl^-$  ،  $Cu^{2+}$  هكذا :



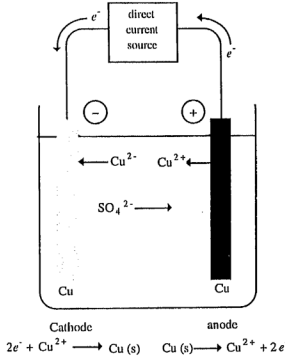
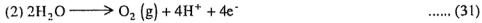
ويجمع المعادلتين :



وفى بعض الأحيان يمكن للقطب نفسه أن يدخل فى تفاعلات الأقطاب ، ويتضع ذلك عند إجراء التحليل الكهربى لمحلول كبريتات النحاس ، بين قطبين من النحاس ، شكل (4-8) ، وتختزل أيونات النحاسيك  $\text{Cu}^{2+}$  عند الكاثود كما يلى :



ولكن عند الأنود ، توجد ثلاثة احتمالات لتفاعل الأكسدة :



شكل (4 - 8) : التحليل الكهربى لمحلول كبريتات النحاس بين قطبين من النحاس .

حدثت أكسدة لعنصر النحاس (مادة القطب) عند الأنود ؛ حيث انفصلت أيونات النحاسيك من مادة القطب إلى المحلول ، وعند الكاثود تترسب أيونات النحاس كتنحاس صلب على مادة القطب ، وتستخدم هذه الطريقة فى تنقية النحاس ؛ فالنحاس المحتوى على شوائب من عناصر أخرى يكون مادة الأنود ، فى خلية التحليل الكهربى، ويجرى تحليل محلول كبريتات النحاس كهربيًا - ويتم الطلاء بترسيب النحاس النقى على الكاثود .

وتستخدم الأقطاب النشطة ؛ ففى الطلاء بالفضة يستخدم قطب الفضة كأنود.

### التوصيل النوعي والتوصيل المكافئ :

المادة التي لها مقاومة كهربية عالية تكون موصلًا رديئاً للكهربية وقدرة المادة على توصيل التيار الكهربي تتناسب عكسياً مع مقاومتها ، والتوصيل هو عبارة عن مقلوب المقاومة ، ولها وحدات مقلوب الأوم  $\left(\frac{1}{\text{ohm}}\right)$

$$\zeta = I R \quad (33) \text{ ومن قانون أوم}$$

$$R = \frac{\zeta}{I} \quad (34) \text{ .....}$$

$$\text{Conductance} = \frac{I}{R} = \frac{I}{\zeta} \quad (35) \text{ .....}$$

يكون التوصيل للمحلول مساوياً للتيار (I) ، عندما يساوى فرق الجهد واحد فولت (IV =  $\zeta$ ) . ويتم قياسات التوصيل باستخدام تيار متردد سريع (الذي فيه ينعكس اتجاه التيار عند فترات زمنية منتظمة) ؛ التقليل من تأثير تفاعلات الأقطاب ، والتي قد تسبب تغييراً في تركيب المحلول .

ويختلف توصيل المحلول باختلاف أبعاد الخلية ؛ حيث إن التوصيل يتناسب طردياً مع مساحة

$$\text{قطبين (A) وعكسياً مع المسافة بينهما (d) ، وهكذا نجد أن : } R = \rho \frac{L}{A} \quad (36) \text{ .....}$$

$$\text{Conductance} = \frac{I}{R} = \frac{Ka}{l} \quad \text{حيث } \rho = \frac{A}{L}$$

ويعتبر ثابت التناسب K هو التوصيل النوعي ، وتأخذ قيمة الثابت K وحدات  $\frac{1}{\text{ohm cm}}$  عندما تكون

المساحة : (A) هي 1 سم<sup>2</sup> والمسافة (d) هي اسم .

وتعرف القيمة الثابتة  $\frac{1}{a}$  بأنها ثابت الخلية (K) .

### قياس التوصيل النوعي :

لقياس التوصيل النوعي ، تقاس مقاومة المحلول الذي تكون له قيمة K له معروفة في خلية ما ، ويمكن حساب ثابت الخلية ، ويعطى ثابت الخلية القيمة التالية :

$$k = \frac{K}{R} \quad (37) \text{ .....}$$

وبمعرفة ثابت الخلية يمكن تحويل المقاومة المقاسة في هذه الخلية إلى التوصيل النوعي ، وحيث إن المقاومة وبالتالي التوصيل النوعي يختلفان باختلاف درجات الحرارة، فإن قياسات التوصيل يجب أن تجري عند درجة حرارة ثابتة .

### قياس التوصيل المكافئ A :

يعرف التوصيل المكافئ بأنه التوصيل بين قطبين المسافة بينهما 1 سم لحجم من المحلول ، يحتوى على

واحد جرام مكافئ من المذاب ، وعلى ذلك فهي توصيل لكل الكاتيونات والأنيونات المساوى لعدد أفوجادرو من الشحنات الموجبة وعدد أفوجادرو من الشحنات السالبة ، وحيث إن K هي توصيل  $1 \text{ cm}^3$  من المحلول ، فإن توصيل (1) لتر من المحلول يساوى  $1000 K$

$$\Lambda = \frac{1000 K}{N} \quad \dots\dots\dots (38)$$

حيث N هي عيارية المحلول ، وهي عدد الجرامات المكافئة لكل لتر ؛ لذا فإن  $\Lambda$  تأخذ الوحدات التالية  $\text{cm}^2 / \text{ohm equivalent}$

مثال ( 2 ) :

قيست مقاومة خلية التوصيل المملوءة بمحلول  $0.02N$  من  $KCl$  ، وجدت أنها تساوى  $163.3 \text{ أوم}$  عند  $25^\circ\text{C}$  . وعندما تملأ بمحلول نترات الفضة عياريته  $0.05N$  ، كانت المقاومة هي  $78.5 \text{ أوم}$  ، والتوصيل النوعى لمحلول  $0.02N$  من  $KCl$  هو  $2.768 \times 10^{-3} \text{ ohm. cm}$  .  
(أ) احسب التوصيل النوعى لمحلول نترات الفضة عياريته  $0.5N$  .  
(ب) ما قيمة التوصيل المكافئ لهذا المحلول ؟

الحل :

(أ) ثابت الخلية k هو

$$k = \frac{K}{R}$$

$$K = k R = (2.768 \times 10^{-3} \text{ ohm cm}) (163.3 \text{ ohm})$$

$$= 0.4520 / \text{cm}$$

لمحلول نترات الفضة ، عياريته  $0.05N$  ، تكون :

$$k = \frac{0.4520 / \text{cm}}{78.5 \text{ ohm}} = 5.76 \times 10^{-3} / \text{ohm cm}$$

$$\Lambda = \frac{1000k}{N} \quad \quad \quad (ب)$$

$$= \frac{(1000 \text{ cm}^3/\text{litre}) (5.76 \times 10^{-3} / \text{ohm cm})}{5.00 \times 10^{-2} \text{ equivalent / litre}}$$

$$= 115 \text{ cm}^2 / \text{ohm equivalent}$$

ويوضح الجدول (1-8) قيم التوصيلات المكافئة لبعض المحاليل الإلكترونية عند  $25^\circ\text{C}$  درجة مئوية .

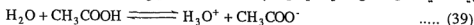
جدول (8 - 1) : التوصيلات المكافئة  $\Lambda$  لمختلف المحاليل الإلكتروليتية

عند  $25^\circ\text{C}$  بالوحدات  $\text{cm}^2/\text{ohm equiv.}$

Electrolyte	Concentration equivalent / litre			
	0.000	0.001	0.010	0.100
NaCl	126.5	123.7	118.5	106.7
KCl	149.9	147.0	141.3	129.0
BaCl <sub>2</sub>	140.0	134.3	123.9	105.2
CuSO <sub>4</sub>	133.0	115.2	83.3	50.5

يزداد التوصيل المكافئ لمحلول NaCl بنقصان التركيز ، ويصل إلى قيمة محددة  $\Lambda_0$  عند تخفيف مالانهاية ، بسبب التجاذب بين الأيونات ؛ حيث يكون كل أيون محاطاً بأيونات كثيرة ، ذات شحنة مخالفة ؛ لذلك فإن حركة هذه الأيونات في المجال الكهربائي تكون معاقة . وعند تخفيف مالانهاية ، تكون الأيونات بعيدة عن بعضها ؛ بحيث يعمل كل أيون بصفة مستقلة .

تمثل قياسات التوصيل المكافئ إحدى طرق قياس درجة التآين ( $\infty$ ) للإلكتروليت الضعيف ؛ ففي إلكتروليت ضعيف مثل حمض الخليك ، يمكن كتابة معادلة التفكك كما يلي :



يزداد الجزء المتواجد من الحمض في الصورة الأيونية بزيادة التخفيف ؛ فالإلكتروليت الضعيف يكون عادة متأيئاً بدرجة 100 % عند تخفيف مالانهاية ، وعند التركيزات العادية تكون تركيزات الأيونات في المحلول الإلكتروليتي صغيرة جداً ؛ بحيث يمكن إهمال التجاذب بين الأيونات ؛ فالجزئيات غير المفككة لا تساهم في التوصيل ؛ حيث إنها تكون غير مشحونة . والتوصيل المكافئ للمحلول يرجع للكسر من المركب في صورته الأيونية ؛ وحيث إن  $\Lambda_0$  هي التوصيل المكافئ الذي يمثل التآين الكامل

$$\Lambda = \infty \Lambda_0 \quad \dots\dots\dots (40)$$

$$\infty = \Lambda / \Lambda_0 \quad \dots\dots\dots (41)$$

فيمكن الحصول على التوصيل المكافئ عند تخفيف مالانهاية  $\Lambda_0$  للإلكتروليت القوي ، وذلك بتمديد المنحنى على استقامته (الخط الذي يمثل العلاقة بين التوصيل والتركيز) . وهذه الطريقة تكون قليلة الفائدة في حالة الإلكتروليتات الضعيفة ؛ حيث إن قيم التوصيل للمحاليل عند تركيزات عادية تكون منخفضة ، ثم ترتفع بسرعة عند تخفيف عالٍ ؛ فإذا كان المطلوب معرفة  $\Lambda_0$  للإلكتروليت الضعيف فهي تمثل مجموع التوصيلات المكافئة للأيونات ، التي يتكون منها المركب ، ويتضح ذلك في المثال التالي :

مسألة (3) : قيم  $\Lambda_0$  عند  $25^\circ\text{C}$  للمركبات التالية : هي :

HCl	426.2 cm <sup>2</sup> / ohm equivalent
NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	91.0 cm <sup>2</sup> / ohm equivalent
NaCl	126.5 cm <sup>2</sup> / ohm equivalent

ماقيمة  $\Lambda_0$  لحمض الخليك HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> عند  $25^\circ\text{C}$  ؟

الحل :

$$\begin{aligned}\Lambda_0 (\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2) &= \Lambda_0(\text{HCl}) + \Lambda_0(\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2) - \Lambda_0 (\text{NaCl}) \\ &= (426.2 + 91.0 - 126.5) \text{ cm}^2/\text{ohm equiv.} \\ &= 390.7 \text{ cm}^2 / \text{ohm equivalent}\end{aligned}$$

مسألة (4) :

التوصيل المكافئ لمحلول 0.1 عياري من HC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub> هو 5.2 cm<sup>2</sup>/ohm equivalent ، ما درجة التفكك (α) للمحلول ، علماً بأن  $\Lambda_0$  لحمض الخليك هي 390.7 cm<sup>2</sup>/ohm equivalent ؟

الحل :

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{5.2 \text{ cm}^2/\text{ohm equiv.}}{390.7 \text{ cm}^2/\text{ohm equiv.}} \\ &= 0.013\end{aligned}$$

نسبة التآين لمحلول حمض الخليك عياريته 0.1 هي 1.3%

تعيين التوصيل المكافئ للمحلول بطريقة عملية :

تعتمد طريقة تعيين التوصيل المكافئ للمحلول عملياً على الخطوات التالية :

- (1) تعيين  $\frac{1}{a}$  للخلية ، وهذه القيمة تسمى ثابت الخلية ، ويرمز له بالرمز k ، وتستخدم في ذلك ، محاليل من كلوريد البوتاسيوم 1 D ، 0.1 D ، 0.01 D ؛ حيث إن التوصيل النوعي لمحاليل كلوريد البوتاسيوم عند هذه التركيزات مقاسة بطريقة دقيقة ، وترمز D إلى ديمال (المحلول 1 ديمال ، يدل على محلول 1 مول من كلوريد البوتاسيوم ، موجود في 1 ديسم<sup>3</sup> من المحلول عند درجة الصفر المئوي) .

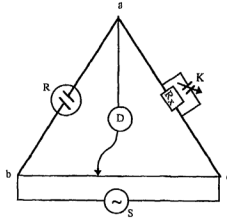


## (2) تعيين قيمة (R) :

تتعين مقاومة المحلول الإلكتروليتي (R) ؛ بالاستعانة بقنطرة هويتستون ، والترتيب العام لهذا الجهاز موجود في الشكل (5-8) :  $R_x$  هو صندوق المقاومات ، النقطة D هو نظام يستخدم للدلالة على نقطة الاتزان . استبدلت السماعات التي كانت تستخدم فيما مضى بأوسيلوسكوب أشعة الكاثود . يحضر المحلول الإلكتروليتي المراد قياس توصيله في مياه توصيل ، تم تحضيرها بتقطير الماء ، تحت ضغط منخفض 42 مرة ، ووجد أن التوصيل النوعي للماء المحضر بهذه الطريقة ، هو :  $0.043 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  .

يستخدم تيار متردد منخفض الشدة ، عدد ذبذباته تتراوح بين 1000 - 2000 ذبذبة لكل ثانية ، ولا يُستخدم تيار مستمر في قياسات التوصيل ؛ لأنه يتسبب في إحداث قوة دافعة كهربية مستقطبة تعاكس مرور التيار . وخلية التوصيل المستعملة هي عبارة عن زجاج من النوع البيركس ، بها أقطاب بلاتين مبلتنة ؛ فعلى اعتبار أن R هي مقاومة المحلول . ومن معادلة قنطرة هويتستون عند لحظة الاتزان ، نجد أن :

$$\frac{R}{bd} = \frac{R_x}{cd}$$



شكل (5-8) قنطرة هويتستون .

## مثال (5) :

خلية تحتوي على 1 جم مكافئ من KCl في 1000 مل عند  $25^\circ\text{C}$  ، مقاومتها 3468.9 أوم . التوصيل النوعي للمحلول 0.012856 أوم<sup>-1</sup> سم<sup>-1</sup> عند  $25^\circ\text{C}$  . محلول 0.1 عيارى لمادة أخرى في الخلية نفسها ، مقاومتها 4573.5 أوم . احسب التوصيل النوعي لهذا المحلول ، عند هذا التركيز (توصيل الماء صغير جداً لدرجة أنه يمكن إهماله)

الحل :

المقاومة R لمحلول KCl = 3468.9 أوم

Specific Conductance (التوصيل النوعي) =  $K = 0.012856$

$$k = K \cdot R = 0.012856 \times 3468.9 \\ = 44.597 \text{ cm}^{-1}$$

ويكون التوصيل النوعي للإلكتروليت الجديد هو :

$$K = k / R = \frac{44.597}{4573.4} = 0.009751 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

والتوصيل المكافئ  $\Lambda$

$$\Lambda = 1000 K / c$$

وحيث إن المحلول 0.1 عياري ، تكون  $C = 0.1 \text{ equiv / litre}$  ،

$$\Lambda = \frac{1000 \times 0.00975}{0.1} = 97.51 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^2$$

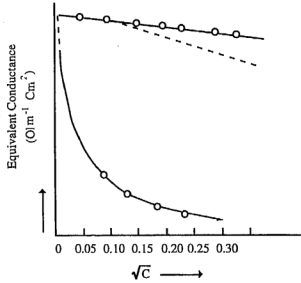
تطبيقات على قياسات التوصيل الكهربى :

يكون توصيل المحلول صغيراً عندما يكون مخففاً ، وعلى جانب آخر ، يزداد التوصيل المكافئ والتوصيل المولارى بالتخفيف عند حد معين . بالنسبة للإلكتروليتات القوية مثل الأملاح والأحماض المعدنية مثل  $\text{HCl}$  ،  $\text{HNO}_3$  ،  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ، فتكون لها قيم توصيل مكافئ عالية منذ البداية وتزداد زيادة طفيفة بزيادة التخفيف . أما الإلكتروليتات الضعيفة أمثال حمض الخليك والأحماض العضوية الأخرى ، والتي لها قيم توصيل مكافئ منخفضة عند تركيزات عالية ، تزيد قيمتها زيادة ملحوظة شكل (6-8) . أعطى كولوروش المعادلة الابتدائية التى تربط بين التوصيل المكافئ  $\Lambda_0$  للإلكتروليت ، وكذا التوصيل المكافئ الأيونى للأيونات والكاتيونات .

$$\Lambda_0 = \lambda_0^+ + \lambda_0^- \quad (42) \dots\dots\dots$$

حيث  $\lambda_0^+$  ،  $\lambda_0^-$  هما التوصيل الأيونى عند تخفيف ما لانهاية ، وتسمى هذه المعادلة قانون كولوروش للهجرة المستقلة للأيونات .

Kholorowshi's Law for independent migration of ions .



شكل (8 - 6) : التوصيل المكافئ للإلكتروليتات القوية والضعيفة .

$$\infty = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{\text{moles ionised}}{\text{total moles}} \quad \text{..... (43)}$$

جدول (8 - 2) : التوصيل المكافئ الأيوني ، عند تخفيف ما لانهاية عند 25°C ،

ions	$\lambda_0^+$	ions	$\lambda_0^-$
$K^+$	73.52	$Cl^-$	76.34
$Na^+$	50.11	$Br^-$	78.40
$Li^+$	38.69	$NO_3^-$	71.44
$H^+$	349.82	$\frac{1}{2} SO_4^{--}$	79.80

نسبة التوصيل (درجة التفكك) :

عند أى تركيز يكون الكسر من الإلكتروليت المتأين ( $\infty$ ) ، هي النسبة بين التوصيل المكافئ ، عند هذا التركيز إلى التوصيل المكافئ عند تخفيف ما لانهاية :

$$\infty = \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \frac{\text{moles ionised}}{\text{total moles}} \quad \text{..... (44)}$$

وتستخدم هذه الطريقة لحساب قيمة ( $\infty$ ) للإلكتروليت الضعيف ؛ فهي تستخدم فى حساب ثابت التناسب للأحماض الضعيفة . يقاس التوصيل المكافئ  $\Lambda$  بقياس توصيل محلول يحتوى على تركيز معروف للحمض ،  $\Lambda_0$  يمكن حسابها من مجموع التوصيلات الأيونية ؛ فلحمض HA نجد أن :

$$\Lambda_0 = \lambda_{H^+} + \lambda_{A^-}$$

مثال (6) :

التوصيلات المكافئة لخلات الصوديوم ، وحمض الهيدروكلوريك ، وكوريد الصوديوم عند تخفيف مالانهاية هى على التوالى : 91 ، 426.16 ، 126.45  $\text{ohm}^{-1}$  عند  $25^\circ\text{C}$  . احسب درجة التوصيل المكافئ عند تخفيف مالانهاية لحمض الخليك .

الحل :

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^0 = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 + \lambda_{\text{Na}^+}^0 = 91.0 \text{ ohm}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{HCl}}^0 = \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 = 426.16 \text{ ohm}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{NaCl}}^0 = \lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 = 126.45 \text{ ohm}^{-1}$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 + \lambda_{\text{H}^+}^0 = \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^0 + \lambda_{\text{Na}^+}^0 + \lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 - \lambda_{\text{Na}^+}^0 - \lambda_{\text{Cl}^-}^0$$

$$\lambda_{\text{CH}_3\text{COOH}}^0 = \lambda_{\text{CH}_3\text{COONa}}^0 + \lambda_{\text{HCl}}^0 - \lambda_{\text{NaCl}}^0$$

$$= 91.0 + 426.16 - 126.45$$

$$= 390.71 \text{ ohm}^{-1}$$

التوصيل المكافئ لحمض الخليك عند تخفيف مالانهاية ، هو  $390.71 \text{ ohm}^{-1}$  عند  $25^\circ\text{C}$  .

تعيين ذوبانية الأملاح شحيحة الذوبان فى الماء :

توجد أملاح شحيحة الذوبان فى الماء مثل  $\text{BaSO}_4$  ،  $\text{AgCl}$  ،  $\text{PbS}$  ، والتي تتأين بطريقة مبسطة . وإذا كانت S هى ذوبانية الملح بالجرام مكافئ/ لتر ، K هى التوصيل النوعى للمحلول المشبع ؛ ففى المحلول المخفف بدرجة كبيرة تكون قيمة  $\Lambda_0$  هى التوصيل المكافئ عند تخفيف مالانهاية

$$\Lambda_0 = \frac{1000 K}{S} \quad \dots\dots\dots (45)$$

$$\therefore S = \frac{1000 K}{\Lambda_0} \quad \dots\dots\dots (46)$$

وعليه إذا عرفنا  $\Lambda_0$  من الجداول ، فإنه يمكن تعيين النوبانية .  
مثال (7) :

وجد أن قيمة  $K$  لمحلول مشبع من كلوريد الفضة هي  $3.41 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  عند  $25^\circ\text{C}$  ،  
الماء المستخدم في تحضير المحلول، هي  $1.6 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  .  
احسب نوبانية  $\text{AgCl}$  في الماء بالمول / لتر عند  $25^\circ\text{C}$  . علماً بأن  $\Lambda_0$  لكلوريد الفضة عند  $25^\circ\text{C}$  هي :  $138.3 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{equiv}^{-1}$   
الحل :  
التوصيل النوعي الحقيقي لكلوريد الفضة :

$$\begin{aligned} K_{\text{AgCl}} &= K_{\text{solution}} \cdot K_{\text{H}_2\text{O}} \\ K_{\text{AgCl}} &= (3.41 - 1.60) \times 10^{-6} \\ &= 1.81 \times 10^{-6} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \\ \lambda_{\text{AgCl}}^0 \text{ at } 25^\circ\text{C} &\text{ is } 138.3 \text{ ohm}^{-2} \text{ cm}^{-1} \text{ equiv}^{-1} \\ \therefore S &= \frac{1000 \times k}{\Lambda_0} = \frac{1000 \times 1.81 \times 10^{-6}}{138.3} \end{aligned}$$

$$= 1.31 \times 10^{-5} \text{ gm equiv / litre}$$

في هذا المثال نعتبر أن كلا من الجرام مكافئ والمول لهما المعنى نفسه ، وعليه فنوبانية كلوريد الفضة هي  $1.31 \times 10^{-5}$  مول / لتر عند  $25^\circ\text{C}$

### المعايرة بطريقة التوصيل :

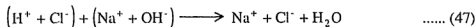
يمكن معايرة حمض مع قاعدة ، وتعرف نقطة النهاية للتفاعل بطريقة التوصيل ؛ وذلك عندما يكون هناك فرق كبير في قيمة التوصيل النوعي بين المحلول الأصلي والمخلوط المتفاعل . وتتضمن الطريقة دراسة التغير في التوصيل الكهربائي أثناء عملية المعايرة . يتناسب التوصيل لأي أيون مباشرة مع تركيزه نتيجة لتتميز المتفاعلات أو النواتج ، أو نتيجة للذوبان الجزئي للراسب المتكون .

ويمكن توضيح العلاقة بين التفاعل الكيميائي أثناء عملية المعايرة ، وشكل المنحنى الناتج في الفقرة التالية:

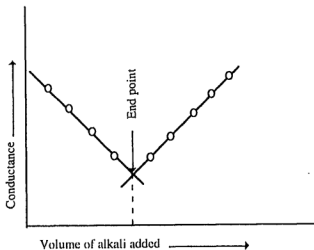
### معايرة الأحماض بالقواعد :

#### 1- معايرة حمض قوي مع قاعدة قوية :

نفرض أن لدينا تفاعلاً بين قاعدة قوية عياريتها 0.1 عيارى من محلول هيدروكسيد الصوديوم ،  
وأضيف إليها محلول لحمض قوى مثل حمض  $\text{HCl}$  عياريته 0.1 عيارى . (شكل 7-8)



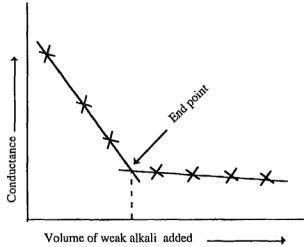
فى هذا التفاعل ، تحل أيونات الصوديوم ذات التوصيل المنخفض محل أيونات الهيدروجين الموجودة فى الأصل ، والتي لها درجة توصيل عالية ؛ بينما يظل تركيز أيونات الكلوريد ثابتاً ، وعليه يقل توصيل المحلول . وأى زيادة فى محلول هيدروكسيد الصوديوم بعد نقطة التكافؤ تسبب زيادة فى التوصيل ، وذلك لأن أيونات الهيدروكسيد لا تستهلك فى التفاعل . الشكل المقابل يوضح المنحنيات المتكونة ، وتشتمل على خطين مستقيمين متقاطعين عند نقطة التكافؤ ، وإذا كان هناك تغير طفيف فى الحجم ، أثناء عملية المعايرة ، فإن الخطوط الناتجة تكون خطوطاً مستقيمة ؛ ولهذا السبب يستخدم هيدروكسيد الصوديوم تركيزه أعلى عشر مرات عن تركيز الحمض المستخدم ؛ للمحافظة على أقل قدر ممكن من التغير فى الحجم .



شكل (8 - 7) : معايرة حمض قوى مع قاعدة قوية .

#### (ب) معايرة حمض قوى مع قاعدة ضعيفة :

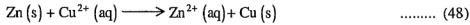
عند معايرة حمض قوى مع قاعدة ضعيفة مثل  $NH_4OH$  ، يكون الجزء الأيسر مشابهاً للمنحنى السابق ، ولكن بعد نقطة النهاية (التكافؤ) .. فإن التغير فى التوصيل يكون طفيفاً ؛ لأن القاعدة الحرة تسلك سلوك الإلكتروليتات الضعيفة ، ويكون توصيلها صغيراً جداً بالمقارنة بالحمض أو أحد أملاحه ، وتكون المنحنيات كما فى الشكل (8-8):



شكل (8 - 8) : معايرة حمض قوى مع قاعدة ضعيفة .

#### الخلايا الغولتانية (الجلفانية) Galvanic cell:

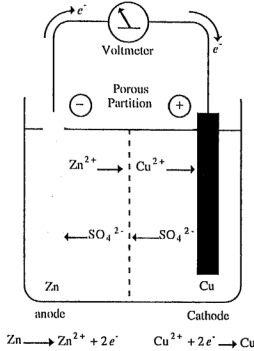
تسمى الخلية المستخدمة كمصدر للطاقة الكهربائية خلية فولتانية أو خلية جلفانية؛ وذلك نسبة إلى كل من العالم فولتا وجلفاني أول من عملا على تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية ؛ فالفاعل بين معدن الخارصين وأيونات النحاس (II) في المحلول يمثل تغيراً تلقائياً ، وفيه تنتقل الإلكترونات كما يلي :



ويمكن تمثيل التفاعل السابق ، كما لو كان تجميعاً لنصفى تفاعل هكذا :



وفي الخلية الغولتانية ، يسمح لنصفى التفاعل أن يحدثا عند الأقطاب ؛ بحيث يتم انتقال الإلكترونات عبر الدائرة الكهربائية الخارجية ، وليست مباشرة بين معدن الخارصين وأيونات النحاسيك . وصممت الخلية الموضحة في الشكل (8 - 9) لكي يستخدم هذا التفاعل لإنتاج تيار كهربى ، ويحتوى نصف الخلية الأيسر على قطب من معدن الخارصين في محلول كبريتات الخارصين ، أما نصف الخلية الأيمن ، فهو عبارة عن قطب من معدن النحاس في محلول كبريتات النحاس .



شكل (8-9) : خلية لإنتاج تيار كهربى (خلية دانيال)

ويفصل نصفى الخلية حاجز مسامى ، يمنع الخلط الميكانيكى بين المحلولين ، ويسمح بمرور الأيونات تحت تأثير تدفق الكهرباء . فعندما يتصل قطبا النحاس والزنك بسلك خارجى ، تتساقب الإلكترونات من قطب الزنك إلى قطب النحاس ، فعند قطب الزنك ، يتأكسد معدن الزنك إلى أيونات الزنك ، وهذا يمثل الأنود ، وتتفرد الإلكترونات التى هى من نواتج الأكسدة ، وتعتبر الدائرة الخارجية إلى قطب النحاس ؛ حيث إنها تستخدم فى اختزال أيونات النحاس إلى معدن النحاس وقطب النحاس هو الكاثود . وحيث إن الإلكترونات تنتج عند قطب الزنك ، يعتبر الأنود هو القطب السالب ؛ فالطاقة الكهربائية الناتجة من الخلية بالجول هى عبارة عن حاصل ضرب كمية الكهرباء المستقبلة بالكولوم ، وقيمة emf للخلية بالفولت؛ فالطاقة الكهربائية الناتجة عن تفاعل 1 مول من الزنك مع 1 مول من أيونات النحاس يمكن حسابها كما يلى :

$$E = -2 (96.500 \text{ coulombs}) (1.10\text{V}) = -212.000 \text{ J}$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$$

وحيث إن

$$\therefore E = \frac{-212.000 \text{ J}}{4.184 \text{ J/cal}} = -50.700 \text{ cal.}$$



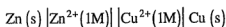
والقيمة (-50.700 cal) هي الشغل الأقصى ، الذى يمكن الحصول عليه بتشغيل خلية من هذا النوع. أما أقصى شغل تام يحصل عليه من تفاعل كيميائى عند ثابت الضغط والحرارة ، فهو مقياس للنقص فى طاقة جيبس الحرة للنظام ، وعليه تكون

$$\Delta G = -nF\zeta^0 \quad (51) \dots\dots$$

حيث إن n تمثل عدد مولات الإلكترونات المنتقلة فى التفاعل (أو عدد الفاراداي الناتجة)، F هي قيمة فاراداي بالوحدات المناسبة ،  $\zeta^0$  هي القوة الدافعة الكهربية للخلية بالفولت . فإذا اعتبرنا F تساوى 96,487 كولوم .. فإن  $\Delta G$  يعبر عنها بالجول، وإذا عبرنا عن F بالقيمة 23.06 cal/v فتكون  $\Delta G$  بالسعر . والتغير فى الطاقة الحرة المشتقة من القوة الدافعة الكهربية القياسية  $\zeta^0$  تأخذ الرمز  $\Delta G^0$  ؛ فالتغير فى الطاقة الحرة للتفاعل يعتبر مقياساً ليل التفاعل لى يحدث؛ فإذا كان هناك شغل لابد أن يبدل على النظام لإحداث تغير ، فإن التغير لا يكون تلقائياً .

#### القوة الدافعة الكهربية Electromotive force :

إذا استخدمنا محلولاً (1) مولار من كبريتات الخارصين وآخر (1) مولار من كبريتات النحاس فى خلية دانيال (شكل 8-9) ، يمكن للخلية أن تأخذ الشكل التالى :



تمثل الخطوط الرأسية الحواجز بين الأصناف ، تكتب المواد التى تمثل الأنود أولاً ، ثم تتبعها المواد الأخرى المكونة للخلية بالترتيب ؛ بحيث تبدو أنها تسير من الأنود إلى الكاثود ؛ فالخلية الغلثائية تنتج تياراً كهربياً ؛ نتيجة للقوة الدافعة الكهربية المقاسة بالفولت .

كلما كان ميل تفاعل الخلية للحدوث كبيراً ، كانت قيمة القوة الدافعة الكهربية كبيرة ، وتعتمد القوة الدافعة الكهربية للخلية على تركيزات المواد المستخدمة فى الخلية. والقوة الدافعة الكهربية القياسية للخلية  $\zeta^0$  هي عبارة عن القوة الدافعة الكهربية عند 25°C والتي يكون فيها المتفاعلات والنواتج فى حالاتها القياسية، والحالة القياسية للصلب أو السائل هي الحالة النقية للصلب أو السائل نفسه ، والحالة القياسية للغاز أو أى مادة فى محلول هي الحالة ذات الفعالية الأحادية المثالية . وفى هذا المجال يمكن تمثيل فعالية الأيونات بالتركيز المولارى ، وفعالية الغازات بالضغط بالجو . وتبعاً لذلك تحتوى الخلية القياسية على أيونات تركيزها واحد مولار وغازات عند ضغط 1 جو ، وفى كتابة تركيب الخلية توضع التركيزات فقط إذا اختلفت عن القيم القياسية .

ومن الأفضل أن تقاس القوة الدافعة الكهربية للخلية دون أى انسياب للكهربية خلال الخلية . ولا يتم ذلك إلا باستخدام ما يسمى بمقياس الجهد ، وتتضمن دائرة مقياس الجهد مصدراً للتيار مختلف الجهد (الفولت) ، ووسيلة لقياس ذلك الفولت ؛ فالخلية المراد دراستها تتصل بدائرة مقياس الجهد بطريقة تجعل القوة الدافعة الكهربية ، لمصدر التيار لمقياس الجهد تضاد القوة الدافعة الكهربية للخلية . فإذا كانت emf

الخلية أكبر من تلك الخاصة بمقياس الجهد ، فإن الإلكترونات سوف تتحرك في الاتجاه الطبيعي لتفريغ الخلية تلقائياً .

وعلى الجانب الآخر إذا كانت emf لمصدر تيار مقياس الجهد أكبر منه في الخلية، فإن الإلكترونات سوف تتحرك في الاتجاه العكسي مسببة انعكاس تفاعل الخلية. وعندما تتساوى قيم emf للخلية ومقياس الجهد ، فلا تتحرك الإلكترونات ، ويكون الجهد (الفولت) هو القوة الدافعة الكهربائية الانعكاسية للخلية . وتطبق قوانين فاراداي على تفاعلات الخلية الثلاثية والإلكترويتية ، مع مراعاة أن الكهربائية تنشأ عن أنصاف تفاعلات الأكسدة والاختزال التلقائية ، وكلاهما يحدث إذا كانت الخلية تستقبل تياراً، وتنتج 2 فاراداي من الكهرباء بأكسدة واحد مول من الخارصين عند الأنود ، واختزال واحد مول من أيونات النحاسيك  $Cu^{2+}$  عن الكاثود . فالتفاعلات عند الأقطاب هي :

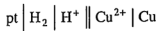


وعند قراءة هذه التفاعلات بالمول ؛ فهي تمثل انسياب اثنين من عدد أفوادروري من الإلكترونات ، أو إنتاج 2F من الكهرباء التلقائي وهو الذي نحصل منه على الشغل التام . وعليه فلاي تفاعل تلقائي ، فإن الطاقة الحرة للنظام تقل ، وتكون قيمة  $\Delta G$  سالبة ؛ حيث إن  $\Delta G = -nF\epsilon$  فإذا كانت قيمة  $\epsilon$  موجبة يكون تفاعل الخلية تلقائياً ، ويستخدم كمصدر للطاقة الكهربائية .

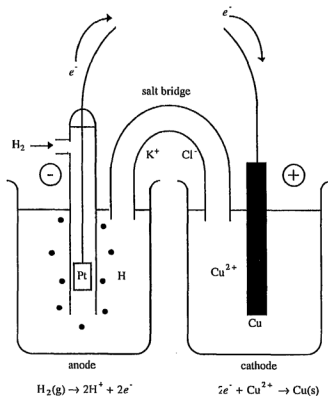
### جهود الأقطاب :

حيث إن التفاعل الكلي للخلية هو عبارة عن مجموع نصفى تفاعلين ؛ فالقوة الدافعة الكهربائية ما هي إلا مجموع نصفى جهدي الخلية . فكما أنه من المستحيل تحديد القيمة المطلقة لجهد نصف الخلية ، فإنه قد صمم مقياس يعتبر جهد نصف خلية قياسية مرجعية ، تساوى قيمته صفراً . ونصف الخلية المرجعية المستخدمة هي قطب الهيدروجين القياسي ، والمشتمل على غاز الهيدروجين عند ضغط 1 جو يحدث فقاقيع مستمرة على قطب بلاتيني مغطى بطبقة من أسود البلاتين لزيادة مساحة السطح ومغموس في محلول حمضى ، يحتوى على أيونات الهيدروجين  $H^{+}(aq)$  فعاليتها تساوى الوحدة .

وفى الشكل (8-10) ، يكون قطب الهيدروجين القياسى متصلاً بقنطرة ملحية يقطب نحاس قياسى  $Cu^{2+}/Cu$  ، والقنطرة الملحية هي أنبوية زجاجية ، مملوءة بمحلول مركز للمح (فى العادة يكون محلول كلوريد البوتاسيوم) ، الذى يوصل التيار بين نصفى الخلية ، ولكن يمنع خلط محاليل نصفى الخلية ، ويمكن كتابة الخلية الجلفثانية على الصورة التالية بالرموز : حيث إن الخط المزدوج يمثل القنطرة الملحية .

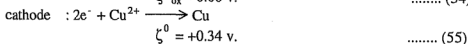
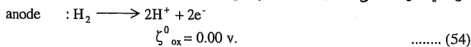


ويكون قطب الهيدروجين هو الأنود وقطب النحاس هو الكاثود ، والقوة الدافعة الكهربائية للخلية تساوي 0.34 فولت . القوة الدافعة الكهربائية للخلية تعتبر مجموع جهود نصفى الخلية لنصف تفاعل الأكسدة



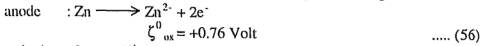
شكل (8 - 10) : قطب هيدروجين قياسي وقطب نحاس .

والذي يرمز له بالرمز  $(\zeta_{ox})$  ، وجهد نصف الخلية لنصف تفاعل الاختزال ، ويرمز له بالرمز  $(\zeta_r)$  دون علامة ، وللخلية الموضحة فى الشكل (8 - 11) نجد أن :

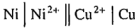


وحيث إن جهد قطب الهيدروجين القياسى يعطى القيمة صفراً ، فإن القوة الدافعة الكهربائية للخلية يساوى جهد قطب النحاس القياسى ، والقيمة +0.34V هى قيمة جهد قطب النحاس القياسى ، وتلاحظ النقاط التالية :

- (1) قطب النحاس هو قطب موجب (كاثود)  
 (2) أيونات النحاس الموجبة  $\text{Cu}^{2+}$  أكثر نشاطاً في استقبال الإلكترونات ، تتفوق في ذلك على أيونات الهيدروجين  $\text{H}^+$  (أكثر ميلاً للاختزال) ،  
 (3) اختزال أيونات النحاس هو التغير التلقائي لقطب النحاس في الخلية .  
 وإذا كنا خلية من قطب الهيدروجين القياسي وقطب الخارصين القياسي  $\text{Zn}^{++} / \text{Zn}$  ، يكون قطب الخارصين هو الأنود ، والقوة الدافعة الكهربية للخلية هي 0.76 فولت .  
 وتكون تفاعلات نصفى الخلية كما يلي :



و تسمى القيمة 0.76V جهد التأكسد ؛ حيث إنها تؤهل إلى نصف تفاعل الأكسدة ، وجهد القطب هو جهد الاختزال . والحصول على جهد قطب الخارصين  $(\text{Zn}^{+2} / \text{Zn})$  ، يجب تغيير إشارة جهد التأكسد ؛ حيث يشير الجهد إلى عكس نصف التفاعل؛ أى إلى الاختزال  $(\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}, \zeta^0 = -0.76\text{V})$  ، والإشارة السالبة لجهد القطب يمكن تفسيرها بطرق عديدة :  
 (1) قطب الخارصين هو القطب السالب (الأنود) .  
 (2) أيونات الخارصين تكون أقل نشاطاً في استقبال الإلكترونات عن أيونات الهيدروجين (أقل ميلاً للاختزال) .  
 (3) أكسدة الخارصين (وليس اختزال أيونات الخارصين) هو الاتجاه التلقائي للتغير لقطب الخارصين في هذه الخلية ؛ فليس من الضروري استخدام خلية ، تحتوى على قطب الهيدروجين القياسي للحصول على جهد قطب قياسى . فعلى سبيل المثال ، يمكن تعيين جهد قطب النيكل القياسى  $\text{Ni}^{+2} / \text{Ni}$  ، من الخلية التالية :



وتساوى القوة الدافعة الكهربية للخلية ما قيمته 0.59 فولت ، ويعمل قطب النيكل كاثود في التفاعل التالى :

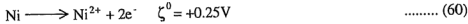


وقد قيس جهد قطب النحاس القياسى  $\text{Cu}^+ / \text{Cu}$  ووجد أنه يساوى :

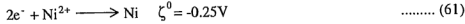
$$2\text{e}^- + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Cu} (\text{s})$$

$$\zeta^0 = +0.34\text{V} \quad \dots (59)$$

فإذا أنقصنا تفاعل نصف الخلية  $\text{Cu}^+ / \text{Cu}$  من التفاعل الكلي للخلية ، وأنقصنا جهد نصف الخلية من القوة الدافعة الكهربية emf نحصل على :



وعليه يكون جهد القطب المجهول هو :



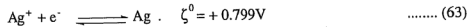
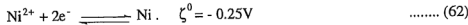
وتوجد في الجدول (3-8) قائمة لجهود الأقطاب القياسية والجدول ، تكون فيه جهود الأقطاب الأكثر موجبية (الأكثر ميلاً للاختزال) مدونة أسفل الجدول .

عند استعمال زوج من الأقطاب لعمل خلية جلفانية ، فإن نصف تفاعل الاختزال (الكاثود) للخلية يكون هو القطب المدون أسفل الجدول . أما نصف تفاعل الأكسدة (الأنود) يكون هو القطب المدون أعلى الجدول .

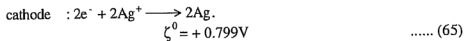
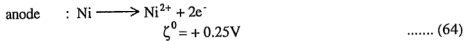
فعلى سبيل المثال نعتبر خلية مكونة من قطب النيكل والفضة القياسية :



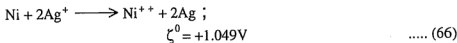
وننتائج جهود الأقطاب هي كالتالي :



يعتبر أيون الفضة الأكثر ميلاً للاختزال ، فيكون قطب الفضة  $\text{Ag}^+ / \text{Ag}$  هو الكاثود ، وقطب النيكل هو الأنود . ونصف التفاعل الحادث عند الأنود هو الأكسدة وجهد نصف الخلية هو جهد التأكسد

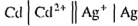


وبالجمع نحصل على التفاعل الكلي للخلية ، وكذا القوة الدافعة الكهربية للخلية كالتالي :



لاحظ أن نصف التفاعل المتضمن اختزال أيونات الفضة  $\text{Ag}^+$  ضرب في 2 ، وذلك لكي تحذف الإلكترونات المفقودة والمكتسبة عند جمع (64) ، (65) .

أما الطريقة الثانية والمستخدم فيها جهود الأقطاب في حساب القوة الدافعة الكهربية ، فتتضمن طرح جهد قطب الأنود (القيمة القريبة من قمة الجدول) من جهد قطب الكاثود (القيمة القريبة من قاع الجدول) . وهذه الطريقة الرياضية تؤدي إلى النتيجة نفسها ، المستخدم فيها تغيير إشارة جهد قطب الأنود . وبالتحقيق يكون الأنود للخلية موجوداً على يسار الخلية ، وبالتالي يكون قطب الكادميوم هو أنود الخلية :



ويكون التفاعل الكلى للخلية هو



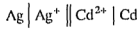
وتكون القوة الدافعة الكهربية القياسية ، هي :

$$\zeta^0 = \zeta^0 (\text{right}) - \zeta^0 (\text{left}) \quad (68)$$

بالتعويض من القيم الموجودة فى الجدول :

$$\begin{aligned} \zeta^0 &= (+0.799) - (-0.403) \\ &= +1.202 \text{ volt} \end{aligned} \quad (69)$$

والقيمة الموجبة للقوة الدافعة الكهربية تدل على أن الخلية تعمل ، وأن التفاعل يسير كما هو موضح .  
أما إذا رسمت الخلية بطريق الخطأ على الصورة :



والتي تؤدي إلى التفاعل التالى :



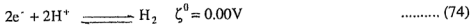
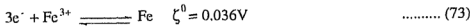
وتكون النتيجة كالتالى :

$$\zeta^0 = \zeta^0 (\text{right}) - \zeta^0 (\text{left}) \quad (71)$$

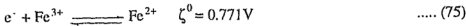
$$= (-0.403) - (+0.799) \quad (72)$$

$$= -1.202\text{V}.$$

والإشارة السالبة للقوة الدافعة الكهربية للخلية تعنى أن الخلية لا تعمل فى الاتجاه الموضح عالياً ،  
ويكون تفاعل الخلية هو عكس التفاعل المكتوب وأيضاً نعكس رسم الخلية ، قبل الوصول إلى نتيجة مناسبة :

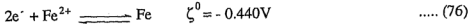


ويمكن استنتاج أن غاز الهيدروجين وأيونات الحديدك هي ناتج اتحاد الحديد مع أيونات الهيدروجين  
( $\zeta^0$  للتفاعل التام هي  $+0.036\text{V}$ ) ؛ حيث إن حالة الحديد(II) تقع بين الحديد الصغرى وحالة الحديد  
(III) ، وعندما تفقد ذرة الحديد إلكترونين وتحول إلى  $\text{Fe}^{2+}$  ؛ تعاكس أى زيادة فى الأكسدة ، وذلك كما  
هو مبين فى المعادلة التالية :



حيث يعطى التفاعل أيونات  $\text{Fe}^{2+}$  فقط

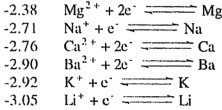
ويمكن استيضاح ذلك الأمر باختبار نصف التفاعل التالى :



ويكون  $E_{ox}^0$  لتحضير أيونات الحديد  $Fe^{2+}$  من اتحاد عنصر الحديد مع أيونات الهيدروجين (0.440V)، وهي أكبر من تلك القيمة المصاحبة لإنتاج  $Fe^{3+}$  (+0.036V)، وبذلك يكون الاحتمال الأول هو الأنسب.

جدول (3-8): السلسلة الكهروكيميائية للعناصر  
(جهود الأقطاب القياسية للعناصر).

$E^0$ (volts)	Half-reaction
2.87	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$
2.00	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$
1.78	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$
1.69	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$
1.49	$8H^+ + MnO_4^- + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$
1.47	$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons Cl_2 + 6H_2O$
1.36	$Cl_2 (g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$
1.33	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$
1.28	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$
1.23	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$
1.09	$Br_2 (aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$
0.80	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$
0.77	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$
0.54	$I_2 (aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$
0.52	$Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$
0.34	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$
2.27	$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$
0.22	$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$
0.00	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$
-0.04	$Fe^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Fe$
-0.13	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$
-0.14	$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$
-0.25	$Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$
-0.36	$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$
-0.44	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$
-0.74	$Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr$
-0.76	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$
-0.83	$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$
-1.03	$Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$
-1.67	$Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$



### تأثير التركيز على جهود الأقطاب :

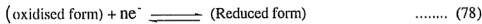
جهود الخلية التي تتواجد فيها الأصناف المتفاعلة بتركيزات تختلف عن القيم القياسية ، يمكن الحصول عليها بتطبيق معادلة نرنست :

$$\zeta = \zeta^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad \dots\dots\dots (77)$$

حيث  $\zeta^0$  هي قيمة القوة الدافعة الكهربية القياسية للخلية ، R ، الثابت التام للغازات وهو (1.987 سعر/°مطلقة / مول) ، T ، درجة الحرارة المطلقة ، n ، عدد مولات الإلكترونات في التفاعل (أو عدد الفاراداي في الخلية) .

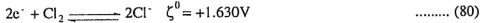
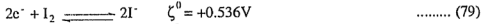
F هو ثابت فاراداي ، وهي 23.06 سعر / فولت . مول .

ويستخدم جهود الاقطاب في تقييم تفاعلات الأكسدة والاختزال ، التي تحدث خارج الخلية الكهروكيميائية ، ويمكن استخدام كلتا الطريقتين السابق شرحهما لتجديد تفاعلات الأكسدة والاختزال ويكون نصف التفاعل الموضع في الجدول ، والذي يعتبر تفاعل اختزال في الاتجاه من اليسار إلى اليمين ، وذلك باستخدام الصورة المتأكسدة للعنصر أو الجزيء أو الأيون المستقبل للإلكترونات لإنتاج الصورة المختزلة :

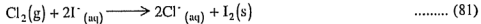


ومن الجدول المرفق ، يمكن لأي صورة مختزلة فعاليتها تساوى الوحدة أن تختزل الصورة المؤكسدة .

ومن وضع العناصر التالية في الجدول .. فإن أنصاف التفاعلات تكون :



ويمكن للصورة المختزلة  $\text{I}^-$  أن تختزل الصورة المؤكسدة  $\text{Cl}_2$



فالأصناف التي لها ميل كبير للأكسدة (المواد المختزلة القوية) ، تكون صورياً مختزلة لنصف تفاعل في أعلى الجدول (3-8) ، أما الصور المؤكسدة لأنصاف التفاعل والموجودة أسفل الجدول فلها ميل كبير للاختزال (وهي مواد مؤكسدة قوية) . وحيث إن  $\zeta$  تتغير بتغير التركيزات ، فإن هناك تفاعلات كثيرة غير متاحة ، يمكن أن تحدث بتغيير تركيزات الأصناف المتفاعلة .

وعلى جانب آخر ، فهناك بعض التفاعلات التي يمكن لها أن تحدث نظرياً تكون بطيئة بدرجة كبيرة ؛ بحيث إنها تكون غير مقبولة من الوجهة العملية . ولكي يستفاد من الجدول ، لابد من أخذ جميع أنصاف



التفاعلات في الاعتبار ، وتكون قيمة  $\ln Q$  في المعادلة (77) هي اللوغاريتم الطبيعي لنسبة النواتج على المتفاعلات . والحاصل  $Q$  هو كسر مشتق من فعاليات المواد المذابة والغازات المستعملة في الخلية . وتساوى فعالية كل مادة مرفوعة لأس معامل هذه المواد في المعادلة الكيميائية المتزنة . بسط هذا الكسر  $Q$  يساوى حاصل ضرب الفعاليات للمواد المذونة على يمين المعادلة الكيميائية ، والمقام هو حاصل ضرب الفعاليات للمواد المبينة على يسار المعادلة الكيميائية ؛ وحيث إن الفعالية للمواد الصلبة النقية تعتبر قيمتها الوحدة .. فإن الفعالية للصلب = 1 ، وللتفاعل الافتراضى التالى فى خلية ما :



حيث تمثل الرموز الصغيرة معاملات المواد فى المعادلة الكيميائية المتزنة :

$$Q = \frac{(a_Y)^y (a_Z)^z}{(a_W)^w (a_X)^x} \quad \text{..... (84)}$$

وتعتبر فعاليات المواد فى المحلول هي التركيز المولارى للمواد . أما فعالية الغازات فهي الضغط الجزئى للغاز بالجو . وإذا عوضنا عن قيم الثوابت فى معادلة نرنست ، بالضرب فى 2.303 لتحويل اللوغاريتم الطبيعي إلى لوغاريتم للأساس 10 ،  $T$  هي 298 درجة مطلقة

$$\zeta = \zeta^0 - \frac{0.05916}{n} \log Q \quad \text{..... (85)}$$

فعدتما تكون الفعالية للمواد = 1 (الحالة القياسية) ، ( $Q = 1$ ) ، ( $\log Q = 0$ ) :

فعلى ذلك تكون  $\zeta = \zeta^0$  . ويمكن استخدام معادلة نرنست لحساب القوة الدافعة الكهربائية لخلية كهروكيميائية ، مكونة من أقطاب غير قياسية ، أو أنها تستخدم لحساب جهد قطب لنصف خلية ؛ حيث تكون فعالية الأصناف كلها مساوية للوحدة .

مثال (8) :

احسب جهد قطب الخارصين  $Zn^{++} / Zn$  ؛ حيث تركيز أيونات الخارصين يساوى 0.1M

الحل :



تتضمن المعادلة زوجاً من الإلكترونات المكتسبة ، وإذا عوضنا عن  $[Zn^{++}]$  للدلالة على التركيز المولارى لأيونات الخارصين  $Zn^{++}$  .. فإن :

$$\zeta = \zeta^0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{1}{[Zn^{++}]} \quad \text{..... (86)}$$

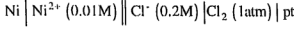
$\zeta^0$  لقطب الخارصين من الجدول هي (-0.76V)

$$\zeta = -0.76 - \frac{0.0592}{2} \log \left( \frac{1}{0.1} \right) \quad \text{..... (87)}$$

$$= -0.76 - 0.0296 (1) = -0.79V.$$

مثال (9) :

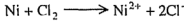
(أ) احسب جهد الخلية التالية :



(ب) احسب  $\Delta G$  لتفاعل الخلية

الحل :

(أ) يتضمن تفاعل الخلية 2 فاراداي من الكهرباء في التفاعل التالي :



وعليه يكون  $(n = 2)$  ، وقيمة القوة الدافعة الكهربائية القياسية للخلية هي :

$$\zeta^0 = \zeta^0 (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \zeta^0 (\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = +1.61\text{V}$$

لذا فإنه بتطبيق معادلة نرنست ، نحصل على

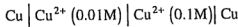
$$\begin{aligned} \zeta &= \zeta^0 - \frac{0.0592}{2} \log \left( \frac{[\text{Cl}^-]^2 [\text{Ni}^{2+}]}{[\text{Cl}_2]} \right) \\ &= +1.61 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{(0.2)^2 (0.01)}{(1)} \\ &= +1.61 - 0.0296 \log (0.0004) \\ &= +1.61 - 0.10 = 1.71\text{V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta G &= -nF\zeta \\ &= -2 (23.100 \text{ cal/V}) (1.71\text{V}) \\ &= -79.000 \text{ cal} = -7.9 \text{ k cal.} \end{aligned}$$

#### خلايا التركيز : Concentration Cells

حيث إن جهود الأقطاب تعتمد على تركيز الأيونات المستخدمة في القطب ، فيمكن تصميم خلية مكونة من قطبين لمادة واحدة ، ولكنها مختلفة في تركيز الأيونات .

فعلى سبيل المثال ، الخلية التالية :

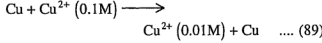


من المعادلة نحصل على :



تبعاً لقاعدة لوشاتيليه .. فإن زيادة تركيز أيونات النحاسيك  $\text{Cu}^{2+}$  تدفع التفاعل للأمام (إلى اليمين) ، وبذلك تزداد قيمة جهد الاختزال ، بينما يؤدي خفض تركيز أيونات  $\text{Cu}^{2+}$  إلى التفاعل العكسي ؛ أي ناحية

اليسار ، ويكون تفاعل الخلية كالتالى :



وتكون  $\xi^0$  لهذه الخلية مساوية للصفر ؛ حيث إن القطب يكون نصفى الخلية ؛ لذا :

$$\xi = 0.00 - \frac{0.0591}{2} \log \left( \frac{0.01}{0.1} \right) \\ = -0.0296 (-1) = +0.0296\text{V}$$

### جهود الأقطاب وعملية التحليل الكهربى :

يمكن تقدير جهود الأقطاب تحت ظروف انعكاسية لخلية فلتائية تعمل تلقائيا ، فإن القوة الدافعة الكهربائية المقاسة للخلية لا تساوى القوة الدافعة الكهربائية الحقيقية ؛ حيث إنه عند إنتاج تيار كهربائى .. فإن الخلية تعمل تحت ظروف انعكاسية .

القوة الدافعة الكهربائية للخلية والمحسوبة من جهود الأقطاب ، تمثل أقصى فولت يمكن للخلية أن تنتجه ، ويمكن حسابها إذا طبقنا فولتا خارجياً مقاساً ، تكون قيمته بحيث توقف انسياب الإلكترونات .

أ - إذا كان الفولت الخارجى يزيد زيادة ضعيفة عن تلك القيمة التى تعطيها الدائرة .. فإن خط السير سوف ينعكس ، وستبدأ عملية التحلل الكهربى .

وبالتالى تعطى جهود الأقطاب أقل قيمة فولت ، يكون مطلوباً . ومن الوجهة العملية .. فإن استخدامه ، يكون أعلى من القيمة المحسوبة ؛ لبدء عملية التحليل الكهربى ، ويستخدم جزء من الزيادة فى الفولت للتغلب على المقاومة الكهربائية للخلية . أما الباقي فيكون مطلوباً للتغلب على مؤثرين آخرين؛ فالأولى تسمى استقطاباً تركيزياً.

وينشأ ذلك عن التغيرات فى تركيز الإلكترونات حول الأقطاب ، أثناء عملية التحليل الكهربى ؛ حيث تنتج أيونات وتستهلك أخرى .

إن التدرج فى التركيز الحادث فى الخلية بالتأثير يسمى تركيز الخلية ، وتنتج عنه قوة دافعة كهربية ، تعاكس الفولت المستخدم ، ويمكن تقليل أثر الاستقطاب هذا ، بتقليب المحلول الإلكتروليتى أثناء عملية التحلل الكهربى .

أما الأثر الآخر ، فيجعل الفولت المستخدم للتحلل أكبر من القوة الدافعة الكهربائية الانعكاسية ، ويسمى فوق الجهد . ويعتقد أن هذا ينشأ عن المعدل البطئ للتفاعل عند الأقطاب ؛ فالزيادة فى الفولت المستخدم تجعل عملية التحلل الكهربى تسير بمعدل كبير . وفوق الجهد لترسيب المعادن يكون منخفضاً ، ولكن القيمة المطلوبة لتصاعد غاز الهيدروجين أو غاز الأكسجين تكون عالية ، وتختلف قيمتها باختلاف المادة المستخدمة فى الأقطاب ، ويمكن أن تصل قيمتها إلى فولت أو أكثر .

وتستخدم عملية التحليل الكهربى فى التحليل الكمى للسبائك والخامات ، ولبعض المركبات أو المخاليط التى تشتمل على عناصر . ويزيادة الفولت المستخدم فى عملية التحلل الكهربى فى المحلول المائى ، تتعادل الأيونات عند الكاثود. لخفض قيمة جهد القطب ، يمكن أن يحدث اختزال الماء ، وتكون  $\zeta^0$  للاختزال هى -0.828V .

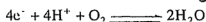
وفى المحاليل المائية المتعادلة ، يكون تركيز  $\text{OH}^-$  هو  $10^{-7}$  مولار وليس 1 مولار، وتحسب قيمة  $\zeta$  للمحاليل المائية المتعادلة باستخدام معادلة ترنست كالتالى :



$$\zeta = 0.414\text{V} \quad \dots\dots\dots (90)$$

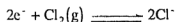
ويذا يكون من المستحيل اختزال أى صنف مائى ، وذلك بجهد قطبى أكثر سالبية عن 0.414V - ، وهى جهد اختزال الماء ، وبسبب زيادة فوق الجهد للهيدروجين، فيمكن الطلاء على الكاثود ، باستخدام معادلة لها جهد قطب أكثر سالبية عن تلك التى تستخدم فى اختزال الماء ؛ حتى تصل إلى  $\zeta^0 = 0.763\text{V}$  والمتضمنة الخارصين . وعند الأنود فإن الأصناف الموجودة تتأكسد ، وذلك فى عكس ترتيب جهود الأقطاب .

وفى تطل المحاليل المائية يمكن أكسدة المياه ، ففى المحاليل المائية المتعادلة (تركيز أيونات الهيدروجين  $10^{-7}$  مولار) ، تكون عملية التأكسد على عكس التفاعل التالى :



$$\zeta = +0.815\text{V} \quad \dots\dots\dots (91)$$

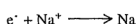
ولانطلاق غاز الأكسوجين ، فإن فوق الجهد العالى يكون مطلوباً ، وعليه تحدث أكسدة أيونات الكلوريد عند التحلل الكهربى لمحلول مائى للكلوريد .



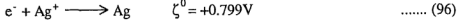
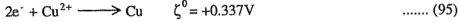
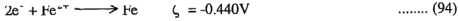
$$\zeta^0 = +1.36\text{V} \quad \dots\dots\dots (92)$$

ويكون فوق الجهد للكلور أقل من فوق الجهد للأكسوجين . وتختلف نواتج التحلل الكهربى باختلاف تركيز الأيونات فى المحلول ؛ حيث تعتمد القوة الدافعة الكهربائية للخلية على التركيزات . فعلى سبيل المثال ، نبشأ عن التحلل الكهربى للمحاليل المخففة للكلوريدات تصاعد غاز الأكسوجين عند الأنود وليس غاز الكلور. وهناك إلى جانب التفاعلات الابتدائية عند الأقطاب ؛ حيث يتم انتقال إلكترونى ، تحدث بعض التفاعلات الثانوية . وعلى سبيل المثال إذا تصاعد غاز الكلور فى محلول قلوئى تتكون أيونات  $\text{ClO}^-$  أو  $\text{ClO}_3^-$  ، وذلك من تفاعل غاز الكلور مع أيونات الهيدروكسيد، وإذا انطلق غاز الكلور على قطب الفضة (الأنود) يتكون  $\text{AgCl}$  .

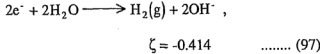
وفيما يلى بعض تفاعلات الاختزال وجهد الاختزال لكل حالة :



$$\zeta^0 = -0.714\text{V} \quad \dots\dots\dots (93)$$



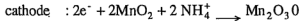
ويكون اختزال الماء كالتالى :



وإذا أخذنا فوق الجهد للهيدروجين فى الاعتبار ، يكون جهد الاختزال للماء هو  $-0.714V$  ، ويحدث أن يتم الطلاء بالفضة أولاً ، ويكون الفولت الذى يحدث عنده الطلاء مساوياً لجهد الأكسدة للماء ( $-0.415V$ ) ، هذا إلى جانب جهد الاختزال للفضة ( $+0.799V$ ) ، أو ( $-0.616V$ ) . وبعد إزالة الفضة ، يتم الطلاء بالنحاس عند ( $-1.088V$ ) ، ثم الحديد عند ( $-1.855V$ ) ، واختزال الماء (جهد نصف الخلية =  $-0.714V$ ) ، يحدث قبل ذلك اختزال أيونات الصوديوم ؛ (حيث جهد نصف الخلية =  $-2.714V$ ) وعند  $2.129V$  يتصاعد غاز الهيدروجين عند الكاثود . ويمكن لأيونات الصوديوم أن تختزل فى غياب الماء ؛ بمعنى أن يتم التحلل الكهربى لمصهور ملح الطعام .

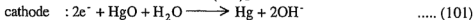
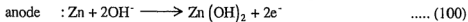
#### الخلايا الجلفانية التجارية Commercial Galvanic Cells :

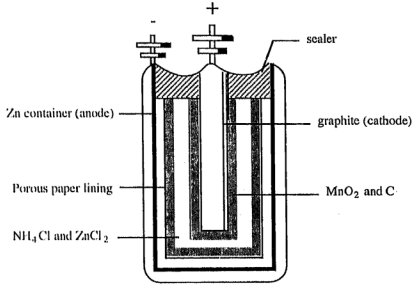
يوجد عديد من الخلايا الجلفانية الفلثائية ، ذات القيمة التجارية فالخلية الجافة (شكل 8 - 12) تحتوى على وعاء من الخارصين (الذى يعمل كأنود) ، ويملا بعجينة رطبة من كلوريد الأمونيوم وكلوريد الخارصين ، وتشتمل على قطب جرانيت (الكاثود) محاطاً بثانى أكسيد المنجنيز ، وتكون التفاعلات عند الأقطاب كالتالى .



وتنتج الخلية الجافة جهداً يتراوح بين 1.25 إلى 1.5 فولت . وهناك نوع آخر من الخلايا الجافة يستخدم فى الأجهزة الكهربائية البقية (مثل : السماعات - وسائل تقوية السمع) ، وتشتمل على وعاء من الخارصين ، يستخدم كأنود وعمود كربون (كاثود) . وأكسيد الزئبق II الرطب مختلطاً مع هيدروكسيد البوتاسيوم كإلكتروليت ، ويحاط بالإلكتروليت بورق مثقب ؛ بحيث يكون معزولاً عن أنود الخارصين . ويساوى جهد الخلية من هذا النوع  $1.35V$  فولت .

وتكون تفاعلات الأقطاب كما يلى :

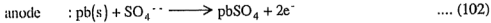




شكل (8 - 11) : خلية جافة

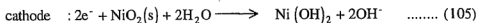
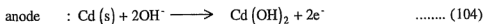
### مركم الرصاص

ويتركب مركم الرصاص من أنود من الرصاص ، وشبكة من الرصاص مملوءة بثاني أكسيد الرصاص كاثوداً ، والإلكتروليت هو حمض الكبريتيك ، وتفاعلات نصفى الخلية تكون كالتالى :



ومن الوجهة العملية ، يزداد التيار الناتج من المركم بجعل الخلية تتكون من عدد من صفائح الكاثود ، تتصل مع بعضها وتترتب فى تبادل مع عدد من صفائح الأنود المرتبطة أيضاً مع بعضها . ويكون جهد الخلية الواحدة 2 فولت ، وتحتوى البطارية على ثلاث أو ست خلايا ، متصلة على التوازي لتكوين بطارية 6 أو 12 فولت .

يمكن عكس تفاعلات القطب للبطارية (لرکم الرصاص) ، وذلك باستخدام مصدر تيار خارجي . وبهذه الطريقة يمكن إعادة شحن البطارية . وحيث إن حمض الكبريتيك المستخدم يستهلك حيث تستقبل البطارية تياراً ، يمكن تحديد حالة شحن البطارية ، وذلك بقياس كثافة إلكتروليت البطارية . وتعد بطارية (مركم) النيكل - كادميوم ، ذات عمر أطول من مركم الرصاص ، ولكنها أغلى ثمناً .

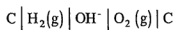


ويجهد الخلية الواحدة في بطارية النيكل - كادميوم يساوى 1.4 فولت ، ويمكن إعادة شحن البطارية .

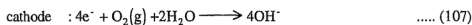
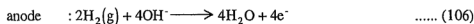
### خلايا الوقود :

تسمى الخلايا الكهربية المصممة لتحويل الطاقة الناتجة من احتراق الوقود مثل الهيدروجين ، أول أكسيد الكربون ، أو الميثان مباشرة إلى طاقة كهربية خلايا الوقود ، ونظرياً تنطلق 100% من الطاقة الحرة بالاحتراق

فعلى الرغم من الوصول إلى كفاءة تصل إلى 60% أو 70% ، فإن خلايا الوقود الحالية تصل كفاءتها إلى ضعف العمليات ، التي تستخدم حرارة الاحتراق لتوليد كهربية بالطرق الميكانيكية . وفي خلية الوقود يندفع غاز الهيدروجين وغاز الأكسوجين كفضائعين غازية ، خلال أقطاب الكربون المثقبة ، وذلك في وجود محلول مركز واحد من هيدروكسيد الصوديوم أو هيدروكسيد البوتاسيوم ، ويمكن استعمال العوامل المساعدة في الأقطاب



وتستهلك النواتج الغازية وتكون تفاعلات الأقطاب كما يلي :



ويكون التفاعل الكلى للخلية ، هو :



وتحفظ الخلية عند درجة حرارة عالية ، ويتبخر الماء الناتج من الخلية بمجرد تكوينه .

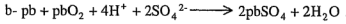
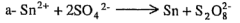
## أُسئلة ومساائل عامة

- (1) اذكر الفرق بين التوصيل المعدنى والتوصيل الإلكترولىتى .
- (2) تكلم عن خصائص خلية التحلل الكهربى .
- (3) فى إجراء عملية التحلل الكهربى لمحلول حمض الكبريتيك المخفف بين قطبين من البلاتين. ما التفاعلات التى تحدث عند الأقطاب ؟ وماذا يحدث فى تركيز الحمض ؟
- (4) اكتب التفاعلات عند الأقطاب لعمليات التحلل الكهربى التالية :
  - (أ) محلول نترات الفضة بين قطبين من الفضة .
  - (ب) محلول كلوريد الصوديوم بين قطبين من الكربون .
  - (ج) مصهور كلوريد الصوديوم بين قطبين من الجرافيت .
- (5) عرف ما يلى :
  - الفاراداي
  - القوة الدافعة الكهربائية للخلية
  - الكولوم
  - الخلية الجلفانية
  - جهد الاختزال
- (6) اكتب معادلة نرنست .
- (7) كيف تتم تنقية فلز النحاس غير النقى ؟
- (8) كيف يتم الترسيب بالكهرباء ؟
- (9) اكتب رمز خلية جلفانية ، تتم حسب التفاعل التالى :
 
$$\text{Fe (s)} + \text{Cd}^{2+} (\text{aq}) \longrightarrow \text{Fe}^{2+} (\text{aq}) + \text{Cd (s)}$$
- ما المصعد وما المهبط فى هذه الخلية ؟
- (10) وضح التفاعلات التى تحدث فى مركب الرصاص ، عندما يبدأ تشغيل السيارة .
- كيف يمكن إعادة شحن هذا المركب ؟
- (11) ما مزايا بطارية (النيكل - كادميوم) بالنسبة للخلية الجافة ؟
- (12) احسب كمية النيكل التى يتم ترسيبها من محلول كبريتات النيكل ، عند إمرار تيار شدته 1.05 أمبير [الوزن الذرى للنيكل = 58.71] .
- فى زمن قدره ساعة
- (13) احسب الزمن اللازم لترسيب 0.223 gm من النحاس ، عند إمرار تيار شدته 0.578 أمبير فى محلول كبريتات النحاس .
- [الوزن الذرى للنحاس = 63.5] .

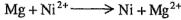


(14) كم عدد الكولومات والفاراداي التي يعطيها تيار شدته 10 أمبير في 8 ساعات؟  
 (15) كم جراماً من الكروم يترسب عند اختزال أيونات الكروم  $\text{Cr}^{3+}$  بتيار شدته 1.5 أمبير في نصف ساعة ؟  
 [الوزن الذري للكروم = 51.99]

(16) احسب قيمة التيار الكهربى اللازم لأكسدة 1 جم من الماء فى ساعتين .  
 (17) احسب الشغل المبذول فى انسياب تيار شدته 1.2 أمبير لمدة 5 دقائق ، عند جهد قدره 110 فولت .  
 (18) وضح أيًا من التفاعلات تلقائي ، وأيها غير تلقائي :



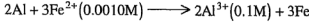
(19) جهد الخلية القياسى للتفاعل التالى :



هو 2.13 فولت .

احسب  $\Delta G^0$  للتفاعل .

(20) احسب جهد الخلية المثبة بتفاعل الخلية التالية :



(21) أضيف غاز HCl إلى محلول نترات الفضة  $\text{AgNO}_3$  ، تسبب فى ترسيب  $\text{AgCl}$  ، وذلك إلى أن وصل تركيز أيونات الكلوريد فى المحلول إلى 0.1 مولار. ولقد غمس فى المحلول قطب الفضة ، وتم توصيل نصف هذه الخلية مع نصف خلية الخارصين والمحتوية على 1 مولار من أيونات الخارصين  $\text{Zn}^{2+}$  . وقد وجد أن قيمة جهد الخلية يساوى 1.04 فولت عندما استخدم الخارصين كأنود .

(أ) اكتب تفاعل الخلية .

(ب) احسب تركيز أيونات الفضة  $\text{Ag}^+$  فى محلول يشتمل على قطب الفضة .

(ج) احسب قيمة  $K_{sp}$  لكلوريد الفضة .

(22) للتفاعل التالى :



$$\Delta H^0 = +15.69 \text{ KJ} , \quad \Delta S^0 = +215.27 \text{ J}^\circ\text{K}$$

هل انحلال حمض الفورميك بالصورة الموضحة تلقائي ؟ وضح ذلك .



## الفصل التاسع

### الظاهرة السطحية

---

- ◆ الشد السطحي وطاقة السطح الحرة
- ◆ شغل التماسك وشغل التلاصق
- ◆ زاوية التلامس والبلل
- ◆ طرق قياس الشد السطحي للسوائل
- ◆ التوتر السطحي ودرجة الحرارة (طاقة السطح الجزيئية)
- ◆ الباراكور
- ◆ الامتزاز
- ◆ انتشار السوائل
- ◆ الطبقات الممتزة والمكونة من مواد غير ذائبة على سطوح السوائل
- ◆ امتزاز الغازات على سطح الصلب
- ◆ أنواع الامتزازات
- ◆ أيزوثيرمات الامتزاز
- ◆ أيزوثيرم لانجمير للامتزاز

- ◆ نظرية برونر-إميت- تيللر
- ◆ الامتزاز من المحاليل
- ◆ تطبيقات على عمليات الامتزاز
- ◆ الكروماتوجرافى
- ◆ الأدلة الممتزة
- ◆ المواد المبللة للأسطح والمنظفات الصناعية

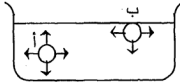
## مقدمة :

تختلف خواص المادة على السطح عنها في داخلها ، ويرجع ذلك إلى أن الجزيئات أو الأيونات في داخل المادة تكون محاطة من جميع الجهات بمجال متجانس من القوى الناتجة من الجزيئات المجاورة لها ، بينما تكون الجزيئات على السطح معرضة للشد من جهة واحدة في الداخل ، بينما تكون في الجهة المقابلة ليست تحت تأثير هذه القوى . وأهم الظواهر السطحية هي ظاهرة الشد السطحي والادمصاص ، وبعض الظواهر السطحية الكهربائية .

## الشد السطحي وطاقة السطح الحرة

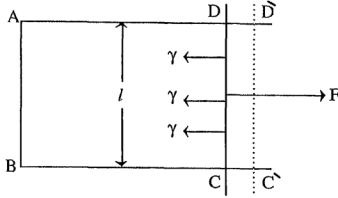
## Surface tension and Surface energy

نعتبر أن هناك سائلاً موضوعاً في إناء مفتوح شكل (9 - 1) ، يكون هذا السائل عند السطح معرضاً لبخاره . أما جزيئات السائل في الداخل تكون منجذبة أو معرضة للشد من جميع الجهات (عن طريق الجزيئات المجاورة) بينما تكون الجزيئات على السطح مشدودة ناحية الداخل ، وهذا بسبب شد الجزيئات على السطح إلى الداخل (وهذا يؤدي إلى نقصان عدد الجزيئات الموجودة على السطح) ويحدث شد للسطح إلى أقل مساحة ممكنة ، وهذا يؤدي إلى ما يسمى بالتوتر أو الشد السطحي . وهذا الشد السطحي يجعل السطح في شد إلى الداخل ، ويعاكس أية محاولة لزيادة سطح السائل . ولزيادة مساحة السطح ، فلا بد للجزيئات أن تتسحب من الداخل إلى ناحية السطح ، ويكون ذلك ضد قوة الجذب إلى الداخل ، وبالتالي فلا بد من بذل شغل لزيادة أي مساحة على السطح .



شكل (9 - 1) : جزئ السائل في وسط الإناء وعلى سطح السائل .

فإذا أخذنا في الاعتبار غشاءً من السائل داخل سلك ABCD على هيئة مستطيل (شكل 9 - 2) ، ويكون الجانب CD متحركاً ، ونتيجة للشد السطحي ، فإن غشاء السائل يميل إلى سحب الجانب CD ناحية الشمال ، ولكي نحفظ الضلع CD في وضعه لابد من استخدام قوة  $F$  موازية للسطح وعمودية على CD ؛ وذلك لتكافئ الشد السطحي. إذا كانت تلك القوة هي  $\gamma$  وهي القوة لكل سم ، التي تعمل على طول الخط CD ؛ لذا فإن



شكل (9 - 2) : كيفية حساب قيمة الشد السطحي  $\gamma$  لسائل .

$$F = 2 \gamma L \quad \dots\dots (1)$$

ويكون لغشاء السائل وجهان ، ومن المعادلة (1) تكون  $\gamma = \frac{F}{2L}$  وهى القوة مقدرة بالداين ، والتي تعمل على طول اسم من السطح . فإذا تحرك الجانب CD إلى  $C'D'$  ، فإن كمية من الشغل يجب أن تبذل ، وهى :

$$W = FX = 2 \gamma LX = \gamma \Delta A$$

$$\therefore \gamma = \frac{W}{\Delta A} \quad \dots\dots (2)$$

حيث  $\Delta A$  تمثل السطح الجديد للسائل . ومن المعادلة (2) يمكن تعريف  $\gamma$  بأنها الشغل معبراً عنه بالإرج اللازم لتكوين اسم<sup>٢</sup> من مساحة السطح ، أو بمعنى آخر يمتلك سطح السائل كمية من الطاقة الحرة تصل إلى  $\gamma$  إرج / سم<sup>٢</sup> . ويكون للطاقة السطحية الحرة وقوة الشد السطحي القيمة  $\gamma$  نفسها حيث إن  $\text{erg} / \text{cm}^2$  هى نفسها  $\text{dyne} / \text{cm}$  ، فإذا كان هناك حجم لسائل ويتحرك بحرية ، فإنه يأخذ شكل الكرة؛ حيث إن الكرة تمتلك أقل نسبة للسطح : الحجم .

**شغل التماسك وشغل التلاصق (معادلة دوبريه)**

**Work of adhesion and work of cohesion (Dupre's equation)**

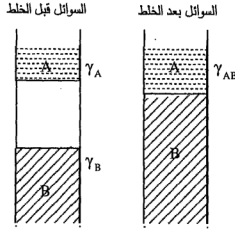
فى بادئ الأمر ، لابد من التفرقة بين كميتين :

(1) **قوى التماسك :**

وهى تعتمد على قوى التجاذب المتبادلة بين جزيئات المادة الواحدة ، وتكون هى المسئولة عن المظهر المتماسك للمادة ؛ أى بمعنى : إلى أى مدى تكون المادة متماسكة .

## (2) قوى التلاصق :

تعتمد على التجاذب بين جزيئات مادة وجزيئات مادة أخرى ، وتكون مسئولة عن مدى التلاصق بين المادتين ؛ فإذا كان هناك سائل A موضوع فوق سائل آخر لايمتزج معه B، فإن التوتر البين سطحي  $\gamma_{AB}$  يكون أقل من الشد السطحي الأكبر . وهذا يرجع إلى أن جزيئات السائلين تجذب بعضها البعض ، عبر السطح الفاصل بينهما ؛ وبالتالي فإن الشد الداخلي الذي يعمل كل سائل على جزيئاته يقل والشد الحادث للسائل الواحد عبر السطح الفاصل على جزيئات السائل الآخر يتطلب شغلاً لفصلهما عن بعضهما ، فإذا اعتبرنا سائلا A يتلامس مع سائل آخر B في عمود مساحة مقطعه اسم  $\gamma$  شكل (9 - 3) ، فإن الشغل اللازم لفصل السائلين عن بعضهما ، يساوى الفرق بين طاقات السطح الحرة ، قبل وبعد الفصل ويسمى شغل التلاصق .



شكل (3-9) : رسم توضيحي للسوائل بعد الخلط .

$$\text{work of adhesion } \omega_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad \dots (3)$$

وتسمى هذه المعادلة معادلة دوبريه

فإذا كان هناك عمود سائل مساحة مقطعه اسم  $\gamma$  لسائل مستقل وانفصل إلى جزأين ، فإن الشغل المطلوب (شغل التماسك) يساوى  $2\gamma$  حيث إن طاقة السطح الحرة هي  $2\gamma$  بعد الفصل ، وتساوى صفراً قبل الفصل .

وواضح من المعادلة السابقة أنه كلما نقصت قيمة  $\gamma_{AB}$  زادت قوة التلاصق المعبر عنها بالقيمة  $\omega_{AB}$  ، وإذا كانت القيمة  $\omega_{AB}$  كبيرة لدرجة أن قيمة  $\gamma_{AB}$  تصل إلى الصفر ؛ فإنه يحدث انتشار بين السائلين ويختلط السائلان ؛ لأن قوى الجذب الداخلي لكلا السائلين تكاد تكون معدومة ، وعندها يكون السائلان تامي الامتزاج .

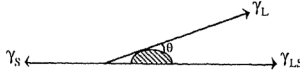
### زاوية التلامس والبلل Contact angle and wetting :

يمكن تطبيق معادلة دوبريه لسائل  $L$  فى تماس مع صلب  $S$ ، وعندها يكون شغل التلاصق  $\omega_{LS}$

معطى بالصورة التالية :

$$\omega_{LS} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{LS} \quad (4) \dots$$

ولا يمكن قياس كل من  $\gamma_S$  ،  $\gamma_L$  ، ويمكن التخلص منهما كما يلى : بفرض أن هناك سائلاً  $A$  على سطح صلب  $S$  وزاوية التلامس بينهما  $\theta$  مقاسة فى ناحية السائل، (شكل 9 - 4) ، وتأخذ خطوط التماس بين السائل والصلب والبخار الأوضاع التى يعبر عنها بالقوى  $\gamma_S$  ،  $\gamma_L$  ،  $\gamma_{LS}$  . وعند الاتزان تكون :



شكل (9 - 4) : زاوية التلامس .

$$\gamma_S = \gamma_{LS} + \gamma_L \cos \theta \quad (5) \dots$$

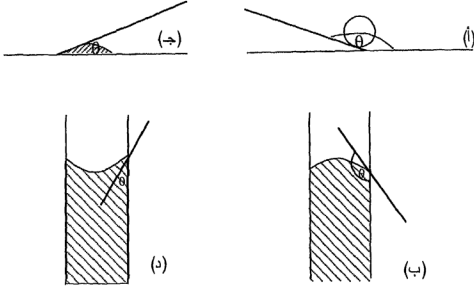
ويجمع المعادلتين (4) ، (5) ، يمكن شطب كل من  $\gamma_{LS}$  ،  $\gamma_S$  ، ونحصل على المعادلة التالية :

$$\therefore \omega_{LS} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (6) \dots$$

وتعرف المعادلة رقم (6) بمعادلة يانج Young's equation . ويتضح منها أن زاوية التماس  $\theta$  تعتمد على القيم النسبية لكل من شغل التماسك والتلاصق ، فإذا كانت  $\theta$  أقل من  $90^\circ$  فإن شغل التلاصق يكون أكثر من نصف قيمة شغل التماسك ، وتكون قوة جذب السائل للصلب أكثر من نصف قوة جذب السائل لنفسه ، ويحدث البلل . وإذا وصلت قيمة  $\theta$  للصفر فإن :  $\omega_{LS} = 2\gamma_L$

بمعنى أن السائل يلتصق بالصلب بالقوة نفسها التى يتماسك بها مع جزيئاته نفسها ، ويميل إلى الانتشار الكامل على سطح الصلب ويحدث حينئذ بلل كامل للسطح الصلب؛ فالبلل الذى يحدث للصلب يكون نتيجة لقوة التجاذب بين جزيئات الصلب والسائل . وبالنسبة للسوائل التى لا تبلل أسطح الصلب تصل فيها زاوية التماس  $\theta$  إلى  $180^\circ$  . (شكل 9 - 5) .





شكل (9 - 5) : زاوية التماس للسوائل التي تبلل الأسطح  
وتلك التي لا تبلل الأسطح .

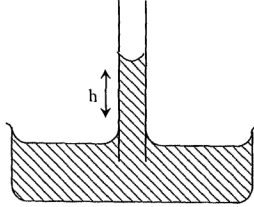
#### طرق قياس الشد السطحي للسوائل

##### Methods of measuring surface tension of liquids

##### (1) الارتفاع في الأنابيب الشعرية :

عند وضع أنبوبة شعرية عمودياً في سائل نصف قطرها  $r$  ، يكون سطح السائل في الأنبوبة مقعراً إلى أعلى ، ويكون الضغط أسفل السطح داخل الأنبوبة عند النقطة A أقل من الضغط خارج الأنبوبة عند النقطة B بما يساوي  $\frac{2\gamma}{r}$  ، وهذا الفرق في الضغط هو الذي يتسبب في اندفاع السائل داخل الأنبوبة ، ونصل إلى حالة الاتزان عندما يكون سطح السائل داخل الأنبوبة على ارتفاع  $h$  سم ، ويكون الضغط عند A يساوي الضغط عند B نتيجة للضغط الهيدروستاتيكي لعمود السائل (شكل 9 - 6) .

$$\therefore h (d - d') g = \frac{2\gamma}{r} \quad (1) \quad \dots\dots\dots (7)$$



شكل (6-9) : حساب قيمة الشد السطحي بطريقة الأنبوب الشعري .

حيث إن  $d$  هي كثافة السائل و  $d'$  هي كثافة بخاره ، وعجلة الجاذبية  $g$  بحيث إن  $d'$  تكون صغيرة بالمقارنة بقيمة  $d$  ، فإن المعادلة رقم (7) تتحول إلى :

$$\therefore \gamma = \frac{1}{2} h r d g \quad \dots\dots (8)$$

وبالنسبة للسوائل التي لا تبلل أسطح الصلب (الزجاج) ، مثل : الزئبق يكون سطح السائل في الأنبوبة الشعرية محدباً إلى أعلى ، ويكون الضغط أسفل السطح أكبر من الضغط عند السطح المستوي ، ويندفع السائل في الأنبوبة الشعرية إلى أسفل مسافة قدرها  $h$  سم ، وإذا كانت زاوية التماس  $= 180^\circ$  فإنه يمكن تطبيق المعادلة رقم (8) .

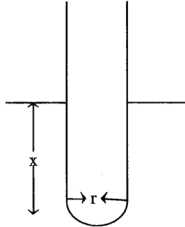
## (2) طريقة أقصى ضغط في الفقاعة :

نعتبر فقاعة هوائية تكونت في نهاية أنبوبة شعرية ، نصف قطرها  $r$  ، مغمورة رأسياً في سائل إلى عمق  $x$  سم ؛ فإذا كان نصف قطر الأنبوبة صغيراً جداً ، تكون الفقاعة جزءاً من الكرة عند كل مراحل تكوينها ، ويكون الضغط اللازم لتكوين فقاعة نصف قطرها  $b$  هو :

$$P = xg(d - d') + \frac{2\gamma}{b} \quad \dots\dots (9)$$

(بفرض إهمال  $d'$  للبخار)

$$P = xgd + \frac{2\gamma}{b} \quad \dots\dots (10)$$



شكل (7-9) : تعيين الشد السطحي بطريقة الفقاعة .

حيث إن الجزء الأول ( $xgd$ ) هو كمية الضغط اللازمة للتغلب على الضغط الهيدروستاتيكي للسائل ،

وتمثل القيمة  $\frac{2\gamma}{b}$  زيادة الضغط على السطح المقعر للفقاعة. شكل (7-9) .

وفي البداية كان نصف قطر الفقاعة كبيراً جداً ، ثم تناقص إلى أن وصلت قيمته إلى نصف الدائرة

نصف قطرها  $r$  (نصف قطر الأنبوبة نفسها) عند هذه المرحلة يكون الضغط في أقصى قيمة له  $P_{max}$  .

$$P_{max} = xgd + \frac{2\gamma}{b} \quad \text{..... (11)}$$

وبقياس الضغط باستخدام مانومتر مناسب يمكن حساب التوتر السطحي للسائل.

### (3) قياس الشد البين سطحي :

تستخدم طريقة الارتفاع في الأنابيب الشعرية لهذا الغرض . وفي هذه التجربة ، يوضع السائل الأقل

كثافة في الوعاء الأعلى A ، الذي يتصل بأنبوبة شعرية نصف قطرها  $r$  سم ، تنغمر رأسياً في السائل

الأكثر كثافة B . ويمكن للسائل A أن يضبط بحيث إن السطح الفاصل بين A ، B يكون عند مستوى B

نفسه خارج الأنبوبة الشعرية ، وعندها يساوي  $\gamma_{AB}$  :

$$\gamma_{AB} = \frac{1}{2} h g d r \quad \text{..... (12)}$$

حيث  $d$  هي كثافة السائل الثقيل .

### التوتر السطحي ودرجة الحرارة (طاقة السطح الجزيئية)

يقل التوتر السطحي للسوائل بزيادة درجة الحرارة ؛ لزيادة الحركة الحرارية التي تساعد الجزيئات

على الصعود إلى السطح ؛ ولذلك تحتاج إلى قدر قليل من الشغل لتكوين السطح الجديد .

ويصل الشد السطحي للصفر عند درجة الحرارة الحرجة ؛ حيث يختفى السطح المنظور بين السائل

وبخاره .

فإذا كان حجم 1 جم من كرة من السائل نصف قطرها  $r$  هو  $v$  ، ومساحة السطح هي  $s$  ، فإن :

$$\begin{aligned} \therefore v &\propto r^3 \quad \text{or} \quad r \propto v^{\frac{1}{3}} \\ s &\propto r^2 \propto \left(v^{\frac{1}{3}}\right)^2 \propto v^{2/3} \end{aligned} \quad \dots (13)$$

فإذا كان  $M$  هو الوزن الجزيئي للسائل ،  $d$  كثافته ؛ فتكون النسبة  $\frac{M}{d}$  أو  $MV$  هي الحجم الجزيئي

للسائل ،

نفرض أن لدينا سائلاً على شكل كرة ، تحتوي الوزن الجزيئي للسائل ويكون مساحة السطح لهذا الحجم الجزيئي متناسباً مع  $(MV)^{2/3}$  تبعاً للمعادلة السابقة (13) ، وتكون  $\gamma (MV)^{2/3}$  هي طاقة السطح الجزيئية .

وقد وجد أن الكمية  $\gamma (MV)^{2/3}$  تقل خطياً مع درجة الحرارة ، تبعاً للعلاقة التالية:

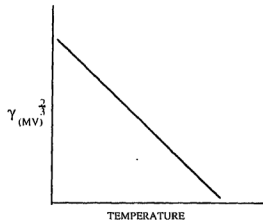
$$\gamma \left( \frac{M}{d} \right)^{2/3} = \gamma (MV)^{2/3} = K (t_c - t) \quad \dots (14)$$

حيث  $t_c$  هي درجة الحرارة الحرجة ،  $k$  ثابت . والمعادلة السابقة تسمى معادلة أوتفوس ، ومنها تصل قيمة  $\gamma$  إلى الصفر عند درجة الحرارة الحرجة . ونتيجة للعمل المتواصل في هذا المجال ، وجد رمزي وشيلدر أن العلاقة السابقة يمكن أن تأخذ الصورة التالية :

$$\gamma (MV)^{2/3} = K (t_c - 6 - t) \quad \dots (15)$$

والذي يبين أن التوتر السطحي يصل قيمته إلى الصفر عند درجة حرارة أقل من الدرجة الحرجة بست درجات حرارة شكل (8-9) .

ويكون الثابت  $k$  في المعادلتين (14) ، (15) هو ميل الخط المستقيم للعلاقة بين  $\gamma (MV)^{2/3}$  ، ودرجة الحرارة  $t$  ؛ وتعتبر معامل درجة الحرارة لطاقة السطح الجزيئية.



شكل (8-9) : أثر الحرارة على الشد السطحي .

وقد وجد رمزي وشيلدنز أن قيمة  $k$  تصل إلى 2.1 لعدد كبير من السوائل غير القطبية ، مثل :  $CS_2$  ,  $CCL_4$  ,  $C_6H_6$  وسوائل أخرى لديها القدرة على التجمع ، مثل : الماء والكحول ، وفي الأحماض الكربوكسيلية والسوائل القطبية تكون قيمة  $k$  أقل من 2.1 ، أما للسوائل التي تتفكك فإن قيمة  $k$  تزيد عن 2.1 .

وهناك علاقات أخرى توضح تغير الشد السطحي مع درجة الحرارة ؛ فتنبأ لان درفال نحصل على العلاقة :

$$\gamma = \gamma_0 \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1.2} \quad \dots (16)$$

حيث  $\gamma_0$  هي ثابت ، و  $T$  هي درجة حرارة التجربة ، و  $T_c$  هي درجة الحرارة الحرجة وكلهما بالتدريج المطلق .

توجد علاقة مطورة من معادلة أوتنوس ، وهي علاقة «كاتا ياما» ، وتكتب بالصورة التالية :

$$\gamma \left( \frac{M}{d - d^1} \right)^{2/3} = K (T_c - T) \quad \dots (17)$$

حيث :  $d$  :  $d^1$  هي كثافة السائل وبخاره ، على الترتيب .  
وبجمع (16) ، (17) ، نحصل على العلاقة التالية

$$\frac{\gamma^{1/4}}{d - d^1} = C \quad \dots (18)$$

حيث  $C$  ثابت مميز لكل سائل

**الباراكور Parachor :**

يمكن الحصول على القيم العديدة لبعض الخواص الفيزيائية للمواد النقية بجمع التساهمات من كل ذرة في الجزيء ، وكذا التساهمات من الروابط بين الذرات . وبمقارنة القيم المحسوبة للخاصية الفيزيائية بتلك التي قيست عمليا ، يمكن حسم نقاط الشك في تركيب الجزيء ، ومن الصفات المستخدمة في هذا المجال الحجم الجزيئي . فعند مقارنة الحجم الجزيئي للسوائل عند نقاط غليانها ، وجد «كوب» أن الحجم الجزيئي هو خاصية تجمعية ، ويمكن أن يساوى مجموع الحجم الذرية للذرات المكونة للجزيء . وأظهرت دراسة الحجم الجزيئي لمختلف السوائل أن الحجم الذرية هي خاصية تركيبية . واتضح هذه الحقيقة من أن المساهمة للحجم الكلي بواسطة ذرة الأكسجين يكون إما 7.8 أو 12.2 سم<sup>3</sup> ، اعتماداً على كون ذرة الأكسجين مرتبطة برابطة أحادية أو ثنائية .

ويمكن الحصول على نتائج أكثر دقة ، إذا قارننا الحجم الجزيئي ، ليس عند درجات غليان السوائل ، ولكن عند درجات حرارة ، يكون الشد السطحي للسوائل متساوياً عندها .

ولنأخذ في الاعتبار العلاقة التالية :

$$\frac{\gamma^{\frac{1}{4}}}{d - d^0} = C \quad \dots (19)$$

والتي وجد أنها يمكن أن تنطبق على السوائل غير المتجمعة ، وذلك في مدى كبير من درجات الحرارة ، وتكون  $\gamma$  هي الشد السطحي ، و  $d^0$  هي كثافة السائل ويخاره، و  $C$  ثابت . وإذا ضرب طرفي المعادلة (19) في  $M$  نحصل على :


$$\therefore \frac{M \gamma^{\frac{1}{4}}}{d - d^0} = M C = P \quad \dots (20)$$

والثابت  $P$  يطلق عليه الباراكور

$$\therefore \frac{M}{d} \gamma^{\frac{1}{4}} = P \quad \dots (21)$$

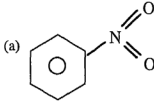
ويمكن تعريف الباراكور بأنه الحجم الجزيئي للمادة ، عندما تصل قيمة الشد السطحي إلى الوحدة . وعليه .. فإن مقارنة الباراكور للمواد المختلفة يساوي مقارنة الحجم المولارية لها عند تساوي التوتر السطحي لها ، وبالتالي تساوي الجذب الجزيئي لهذه المواد ، وهذا هو السبب في تسمية هذا المعامل بالباراكور أي الحجم المقارنة . وبمقارنة الباراكورات المقاسة لمجموعة من المواد التي تربط بينها علاقة معينة ، فإن الباراكورات المكافئة للذرات والروابط والتركيب الجزيئي يمكن معرفتها من النتائج المدونة في الجدول التالي (9 - 1) .

جدول (9 - 1) : قيم الباراكور لبعض العناصر والمركبات والروابط .

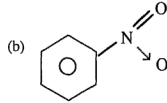
العنصر	القيمة	الرابط	القيمة
C	4.8	≡ (مزوجة)	23.2
H	17.1	≡ ثلاثية	46.6
N	12.5		
O	20		6.1
Cl	53.8		
P	39.2	رابطة نصف قطبية	-1.6
Br	68		
I	90		
S	48.5		

والباراكور للعنصر الواحد يشتمل على قيمته لذلك العنصر ، عندما يكون مرتبطاً بالعناصر الأخرى بروابط تساهمية أحادية ، وتشتمل القيمة على هذه الروابط الأحادية. ويمكن تطبيق الباراكور على بعض المركبات التالية :

(1) فعند دراسة تركيب النيتروبنزين  $C_6H_5NO_2$  .



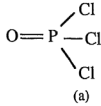
(a) المحسوبة P = 288.9



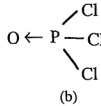
(b) المحسوبة P = 264.1

وقد وجد أن قيمة P عملياً هي 264.5 وهو ما يتفق مع المركب (b) .

(2) التركيب الكيميائي لأوكسي كلوريد الفوسفور  $POCl_3$  :



(a) المحسوبة P = 243.8



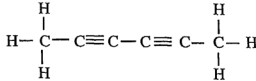
(b) المحسوبة P = 217.5

وقد وجد عملياً أن P لهذا المركب = 217.6 ؛ وهو ما يتفق مع المركب b ، مما يؤكد التركيب الكيميائي، الذي تكون فيه الرابطة بين الفوسفور والأكسجين هي نصف قطبية .

(3) التركيب الكيميائي للبنزين  $C_6H_6$  .



(a)



(b)

بمقارنة القيم المحسوبة بلك المقاسة عملياً ، أكد أن تركيب البنزين هو (a) حيث القيم العملية هي

206.3 ، وهو ما يتفق مع التركيب (a) .

: **الامتزاز Adsorption**

عند سطح السائل تكون القوى الجزيئية في حالة عدم توازن أو في حالة عدم تنسيع . ويكون الشيء

نفسه بالنسبة لسطح الصلب ؛ حيث تكون قوى الجزيئات أو الذرات الموجودة على سطح الصلب غير مكتملة (تشتمل تلك القوى على التكافؤ والقوى التجاذبية الأخرى) كما هو الحال فى بطن السائل أو الصلب . ونتيجة لعدم التشبع هذا ، فإن سطوح الصلب أو السائل تميل إلى استكمال هذه القوى غير الكاملة باكتساب مواد أخرى على سطحها تبقى عليها ، وتسمى عملية تركيز بعض المواد على سطوح الصلب أو السائل بالامتزاز . وتختلف هذه الظاهرة عن ظاهرة الامتصاص ؛ حيث تدخل المادة فى هذه الحالة فى داخل الصلب أو السائل .

### الامتزاز على سطوح المحاليل

نتيجة لبل طاقة السطح الحرة إلى النقصان . فإن تركيز المذاب على السطح يختلف عنه فى بطن السائل . وعلى العموم ، إذا كان المذاب يقلل الشد السطحي للسائل (المذيب) ، فإنه يميل إلى التجمع فى الطبقات السطحية للمذيب ، ويطلق على المذاب فى هذه الحالة اسم عوامل منشطة للسطح ، مثل : الصابون وبعض الأحماض السلفونية . وعلى العكس ، إذا كان المذاب يزيد من الشد السطحي للمذيب ، فإن المذاب يتجمع فى باطن السائل ويقال عنها أنها تمتلك خاصية السالبة فى تنشيط السطوح . وهذا الاختلاف فى التركيز يعتبر حالات خاصة فى الامتزاز ، وهى موجبة فى الحالة الأولى وسالبة فى الثانية .

فمن وجهة النظر الترموديناميكية ، أوضح «جيس» أنه إذا احتوت وحدة المساحات من سطح السائل على (S) مول من المذاب زيادة عما هو موجود داخل السائل فإن قيمة (S) فى حالة المحاليل المخففة ، يعبر عنها كما يلى :

$$S = - \frac{C}{RT} \cdot \frac{dy}{dC} \quad (\text{Gibbs equation}) \quad \dots (22)$$

حيث C تركيز المحلول ، و  $\frac{dy}{dC}$  نسبة التغير فى الشد السطحي بالتغير فى تركيز المحلول .

فعندما تكون  $\frac{dy}{dC}$  موجبة ؛ حيث يزداد الشد السطحي بزيادة التركيز ، فإن S تكون قيمتها سالبة ،

ويحتوى المحلول فى داخله على تركيز أعلى من المذاب عن السطح.

أما عند قيمة سالبة للنسبة  $\frac{dy}{dC}$  ، فإن (S) تكون موجبة ، ويحتوى السطح على تركيز أعلى من

المذاب عن داخل المحلول .

وأوضح لانجماير أن الطبقة المتمزة من مادة عضوية على سطح المحلول المائى ، يكون سمكها فى الغالب واحد جزيئ ؛ حيث تتحرك الجزيئات حركة حرة فيها . وهذه الطبقات وجد أنها تطيع معادلة الحالة فى صورتها التالية :

$$(\gamma_0 - \gamma) A = KT \quad \dots (23)$$



أو

$$\pi_s . A = KT \quad \dots (24)$$

حيث  $\pi_s$  تمثل الفرق في التوتر السطحي للماء النقي والمحلول ، ويسمى  $\pi_s$  ضغط السطح. وA هي المساحة لكل جزيء وذلك بالأنجستروم المربع، و  $K = \frac{R}{N}$  ، وتسمى ثابت بولتزمان ، R هو الثابت العام للغازات ، وT هي درجة الحرارة المطلقة ، و(N) هي عدد أفوجادرو .

ونظراً للتشابه بين هذه المعادلة ذات البعدين والمعادلة ثلاثية الأبعاد للحالة في الغازات ، فإن هذه الطبقات الممتزة تسمى الطبقات الغازية .

وقد أوضح «تروب» أن النقصان في الشد السطحي ( $\gamma_0 - \gamma$ ) يزداد في السلسلة الواحدة مثل (الكحولات أو الأحماض الدهنية) ، بزيادة طول السلسلة من الكربون ، والتي يتكون منه المادة العضوية الممتزة على السطح .

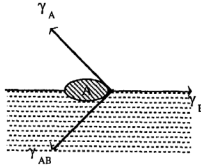
وقد أوضح لانجاير ثرموديناميكياً أن النقص في الشد السطحي أو الطاقة الحرة للسطح لمحلول مائى يزداد بما قيمته 640 سعر/مول لكل زيادة في الجزيء قدرها مجموعة  $\text{CH}_2$  بغض النظر عن طول السلسلة. وعليه فكل مجموعة  $\text{CH}_2$  في الجزيئات الممتزة تكون على العلاقة نفسها بالسطح ككل  $\text{CH}_2$  أخرى .

### انتشار السوائل

عند وضع نقطة من سائل هيدروكربوني على سطح الماء ، فإنها تطفو على هيئة كرة منبسطة . فإذا كانت المادة الممتزة محتوية على مجموعة قطبية مثل حمض الأوليك، فأي نقطة يمكن أن تنتشر بسرعة على سطح كبير من الماء ، ويمكن كمية قليلة أن تغطي السطح تغطية كاملة (شكل 9-9) .

وتسمى هذه الظاهرة الانتشار ، بالمقارنة بعدم الانتشار للهيدروكربون ، فالسائل A سينتشر على السائل B الذى لا يذوب فيه ، فعندما تكون قيمة  $\gamma_B$  أكثر من مجموع المركبتين المتمثلتين بالقيمة  $\gamma_A$  ،  $\gamma_{AB}$  فى الاتجاه الأفقى ، لأن ذلك يكون فى اتجاه النقص فى الطاقة الحرة للسطح ، ويكون الفرق :

$$\gamma_B - (\gamma_A + \gamma_{AB}) = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB} \quad \dots (25)$$



شكل (9-9) : انتشار السوائل على بعضها .

ويسمى معامل الانتشار ، ويكون معامل الانتشار مساوياً للفرق بين شغل التلاصق  $\omega_{AB}$  بين سائلين A , B وشغل التماسك  $\omega_A$  للسائل A كما هو واضح من العلاقات التالية :

$$\omega_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad \dots\dots (26)$$

$$\omega_A = 2 \gamma_A \quad \dots\dots (27)$$

$$\therefore \omega_{AB} - \omega_A = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} - 2 \gamma_A$$

$$\text{spreading coefficient} = \gamma_B - \gamma_A - \gamma_{AB} \quad \dots\dots (28) \quad (\text{معامل الانتشار})$$

#### معامل الانتشار :

فالسوائل ذات معاملات الانتشار الموجبة تنتشر على سطح السوائل ، بينما تلك التي لها معامل انتشار سالب القيمة لا تنتشر على سطح السائل ، ولكن تتجمع على شكل كرات على سطح السائل الآخر ؛ فعلى سبيل المثال ينتشر البنزين على سطح الماء بدرجة محدودة ؛ لأن :

$$\gamma_{H_2O} (72.9 \text{ dynes / cm at } 20^\circ\text{C}) - \gamma_{C_6H_6} (29 \text{ dynes / cm})$$

$$- \gamma_{H_2O . C_6H_6} (37.7 \text{ dyne / cm}) = 72.9 - 66.7$$

$$= 6.2 \text{ dyne / cm}$$

أما حمض الأوليك الذي ينتشر بدرجة كبيرة ، يكون معامل الانتشار قيمته أكبر من حالة البنزين ، وتصل إلى 24.6 دايـن / سم .

أما في حالة السوائل التي لا تنتشر مثل ثاني كبريتيد الكربون ، تكون قيمة معامل الانتشار هي - (7.26 dyne / cm) ؛ فقد وجد هاركـز أن المواد التي لها مجموعات قطبية من النوع - COOH ، - CN ، - OH أو - NH<sub>2</sub> - يمكن لها أن تنتشر على سطح الماء بينما لا تنتشر الهيدروكربونات ومشتقات الهالوجينات .

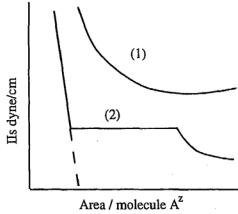
#### الطبقات المتمزة والمكونة من مواد غير ذائبة علي سطوح السوائل

Insoluble substances on the surface of liquids :

يتركز معظم الشغل المبذول على خواص الطبقات التي تتكون بانتشار المادة على سطح سائل الماء . وفي كل الدراسات ستوقف الدراسة على نوع المواد المتمزة على سطح الماء ، والتي غالباً ما تكون مواد غير ذائبة .

وقد أوضح لانجمير أن الفرق بين الشد السطحي للماء  $\gamma_0$  والشد السطحي للماء الذي يحمل طبقة من المذاب  $\gamma$  ، يساوي ضغط السطح  $\pi_s$  للغشاء . فلو اعتبرنا طبقة من المذاب A تطفو ، وهي تنسحب إلى اليمين على أساس الشد السطحي للماء النقي  $\gamma_0$  ، ثم إلى اليسار حيث الشد السطحي  $\gamma$  ، وذلك للمساحة المغطاة بالمذاب؛ وحيث إن  $\gamma_0$  أكبر من  $\gamma$  وبذلك يحدث الغشاء من المذاب ضغطاً  $\pi_s$  ، وهو الفرق

بين  $\gamma - \gamma_0 = \pi_s$  . ولكتير من المواد ، كلما زادت مساحة السطح من السائل المغطى بالمادة (المذاب) يقل ضغط السطح بطريقة تشبه النقص في الضغط عندما يتمدد الغاز (شكل 9 - 10) .  
وفي الحقيقة انصح أنه بزيادة المساحة وعند ضغط منخفض ، يمكن تمثيل هذه العلاقة كما يلي :  
$$\pi_s A = KT \quad \dots\dots\dots (29)$$

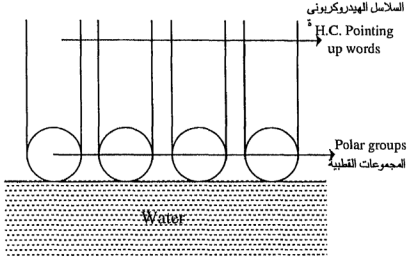


شكل (9 - 10) : العلاقة بين  $\pi_s$  و  $A$  عند درجات حرارة مختلفة .

فالجزيئات المتواجدة تكون منبسطة على سطح السائل في الغشاء الغازي غير الذائب ، كما يحدث في طبقات المواد الذائبة الممتزة على سطح السائل . فبرسم العلاقة بين  $\pi_s$  و  $A$  (المساحة لكل جزيء) . نحصل على المنحنى رقم (1) الذى يشبه العلاقة بين الضغط والحجم للغاز المثالى .  
وفي حالات أخرى ، تكون المنحنيات التى نحصل عليها عند درجات حرارة أقل من الدرجة الحرجة متشابهة فى شكلها ، فعند مساحات كبيرة يقترب المنحنى من ذلك المنحنى المثالى ، ولكن عندما تقل المساحة نصل إلى منطقة متوسطة يحدث عندها نقص كبير فى المساحة لكل جزيء ، نون أى زيادة فى الضغط .  
وعند مساحات صغيرة ، نجد زيادة سريعة فى منحنى  $\pi_s - A$  يشبه انضغاط الصنف المتكثف ؛ وحيث إن هذا الجزء من المنحنى يشبه انضغاط السوائل .. فإن الغشاء المتكون فى هذه المنطقة يسمى الغشاء المتكثف ، وفى هذه الظروف تكون الجزيئات متراكمة على بعضها وبقوة (متراكمة مع بعضها بقوة) فى طبقة أحادية الجزيء . وعند مد الخط على استقامته إلى ضغط يساوى صفراً (الجزء المائل من الخط) ، يعطى مساحة قدرها 20.5 أنجستروم<sup>2</sup> لكل جزيء ، والمساحة نفسها وجدت لعدد من الهيدروكربونات ذات السلسلة المتصلة ، والمحتوية على عدد من ذرات الكربون تتراوح بين 12 إلى 34 ذرة كربون ، مثل :  
الكحولات والأميدات والأحماض الدهنية .

ومن قياسات الأشعة السينية تكون المساحة 20.5 أنجستروم<sup>2</sup> مساوية أو مكافئة للقطاع العرضى لسلسلة الهيدروكربون . وعليه فإن الجزيئات فى الأغشية المتكثفة تكون مرتبة عمودياً بحيث أن المجموعات

القطبية تتصلب بـ أو تنوب في السطح، بينما تكون السلسلة الهيدروكربونية متجهة إلى أعلى ، كما هو موضح في الشكل 9 - 11)



شكل (9 - 11) : جزيئات مركب هيدروكربوني على سطح الماء .

ولاستكمال الصورة ، يمكن حساب المسافة بين ذرتي كربون c — c في سلسلة متصلة من الهيدروكربون . فعلى سبيل المثال يكون حجم الجزيء الواحد لحمض الستياريك الصلب والذي رمزه  $C_{17}H_{35}COOH$  يكون الحجم هو  $\frac{M}{dN}$  (حيث M الوزن الجزيئي ، d الكثافة ، N = عدد أفوجادرو) ، ويصل الحجم إلى 556 أنجستروم<sup>3</sup> وحيث إن المساحة لكل جزيء 20.5 أنجستروم<sup>2</sup> ، يكون طول الجزيء هو  $\frac{\text{الحجم}}{\text{المساحة}} = \frac{556}{20.5} = 27.1$  أنجستروم أو ما يساوي (1.5) أنجستروم للمسافة c — c . وهذه النتيجة أمكن الحصول عليها من قياسات الأشعة السينية .

**امتزاز الغازات أو الأبخرة على سطح الصلب .**

من الخصائص المميزة لأسطح المواد الصلبة هي قدرتها على امتزاز الغازات أو الأبخرة على سطحها . ويسمى الصلب في هذه الحالة السطح الماز ، ويسمى الغاز أو البخار بالصنف الممتز ، وتعتمد عملية الامتزاز على طبيعة السطح الماز ، وعلى طبيعة الغاز الممتز ، وعلى التركيز أو ضغط الغاز الممتز ، وأيضاً على درجة الحرارة التي تحدث عندها عملية الامتزاز ، والعلاقة بين الكمية الممتزة ، وضغط الاتزان للغاز الممتز تسمى إيزوثيرم الامتزاز .

## العوامل المؤثرة على الامتزاز

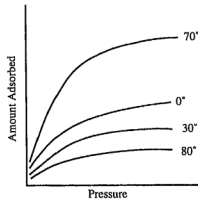
حيث إن عملية الامتزاز هي ظاهرة من الظواهر السطحية ، فإنها تعتمد أساساً على مساحة السطح المعرض للامتزاز ، وتكون ذات فعالية كبيرة إذا كانت مساحة السطح الماز كبيرة . ولهذا السبب فإن الفحم النباتي والسيليكا جل تعتبر سطوحاً مازة جيدة لأنها ذات تركيب مسامي ، ويمكن أن تأخذ على سطوحها حجوماً كبيرة من الغازات المختلفة . ومن الجدير بالذكر أن مساحة سطح الجسم الماز يصعب تعيينها ، وقد اصطلح على اعتبار أن كتلة الماز هي مقياس للمساحة المتاحة .

وتعتبر طبيعة الغاز الممتز من العوامل المهمة في عملية الامتزاز . وبمقارنة للحجوم النسبية لمختلف الغازات وذلك بالنسبة لسطح صلب معين ، ثبت أن هذه الحجوم تزداد بزيادة قابلية تلك الغازات للإسالة . فالبنسبة لجرام واحد من الفحم النباتي ، عند ضغط 1 جو ودرجة حرارة 25 درجة مئوية ، فإن الكمية الممتزة لمختلف الغازات تكون موضحة في الجدول التالي (9-2) :

جدول 9 - 2 : الكميات الممتزة لبعض الغازات

Gas	Liqui Faction	Critical temp °C	C.C. adsorbed/gm
NH <sub>3</sub>	easily liquefied	130	136
Co <sub>2</sub>	moderatlye liquefied	31	60
N <sub>2</sub>	moderatlye liquefied	-146	11
H <sub>2</sub>	difficulty liquefied	-239	1.8

من الجدول السابق، يتضح مدى التوازي بين كمية الغاز الممتز ودرجة الحرارة الحرجة للغاز ، ويدل على أن الغازات سهلة الإسالة تكون أكثر قابلية للامتزاز .



شكل (9 - 12) : أيزوثيرم الامتزاز .

وتزداد عملية الامتزاج بزيادة ضغط (أو تركيز الغاز الممتز) . ويكون معدل الزيادة سريعاً في بداية الأمر ، ثم يبطئ تدريجياً كلما تغطى السطح بجزيئات الغاز (شكل 9-12) .  
ومثل أى اتزان ، فإن عملية الامتزاج تتأثر كثيراً بدرجة الحرارة . وقد وجد أن كمية الغاز الممتز تقل برفع درجة الحرارة ، وهذا يتماشى مع قاعدة لو شاتيليه ؛ حيث إن عملية امتزاز الغاز هي عملية طاردة للحرارة تكون مصحوبة بانطلاق طاقة حرارية، تسمى حرارة الامتزاج . ويتضح تأثير الحرارة والضغط على عملية الامتزاج ، وذلك من أيزوثيرمات الامتزاج عند مختلف درجات الحرارة ، وذلك في دراسة لامتزاج غاز النيتروجين على سطح الفحم النباتي .

### أنواع الامتزاجات :

يمكن تقسيم عملية الامتزاج تبعاً لطبيعة قوى التجاذب بين جزيئات الغاز الممتزة وسطح الماز إلى نوعين:  
(1) الامتزاج الفيزيائي :

عندما تكون الطبقة الممتزة مرتبطة بسطح الماز بقوى معينة تشبه تلك المسؤلة عن إسالة الغازات أو قوى التماسك في السائل (بين جزيئات السائل الواحد) تسمى هذه القوى بالقوى الفيزيائية أو قوى فان درفال ، ويقال عنه إنه امتزاز فيزيائي .

#### خصائص الامتزاج الفيزيائي :

- 1 - صغر حرارة الامتزاج تصل إلى حوالى 5000 سعر / مول .
  - 2 - انعكاسي ويصل إلى الاتزان بسرعة عندما تتغير الحرارة أو الضغط ؛ فالغاز الممتز يمكن أن يترك سطح الماز وذلك بالتفريغ أو التسخين ، ولا تتغير جزيئات الغاز التي تركت سطح الماز (كيميائياً أو فيزيائياً) .
  - 3 - تزداد كمية الغاز الممتزة على السطح الماز ، كلما كان الغاز سهل الإسالة ؛ أى تسير في محاذاة درجة الحرارة العرجة للغاز .
  - 4 - الطبقات الممتزة فيزيائياً يمكن أن يكون سمكها أكثر من جزئ واحد . وتكون الطبقة الأولى مثبتة بقوة أكثر من الطبقات التي تليها ، ولكن قوى فان درفال تكون متواجدة خارج كل طبقة ممتزة ، كما هو الحال عند سطح السوائل .
- والأمثلة على الامتزاج الفيزيائي كثيرة ، منها :
- امتزاز غاز النيتروجين ، وغاز النوشادر ، وغاز ثاني أكسيد الكربون على سطح الفحم النباتي .

### (2) الامتزاج الكيميائي :

يشتمل الامتزاج الكيميائي على تكوين مركب كيميائي على سطح الصلب ، يسمى مركب السطح ، ويشتمل على تبادل أو مشاركة إلكترونية بين السطح الماز والجزئ أو الذرة الممتزة ؛ ففي بعض الأحيان يحدث انتقال كامل (تفقد الذرة إلكتروناتها إلى السطح الماز، وتتحول إلى أيون موجب ممتز على سطح

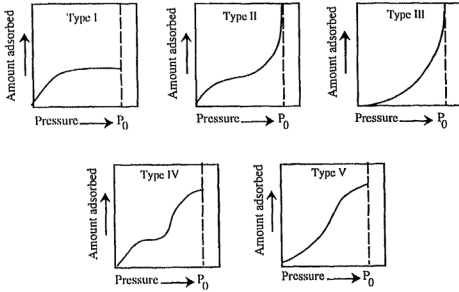
الصلب) . وفى طريقة أخرى ، يمكن للسطح الماز أن يفقد إلكتروناً إلى الذرة الممتزة ، وبالتالي تتحول إلى أيون سالب. فالصوديوم الممتز على سطح التينجستين مثال للنوع الأول ، وغاز الأكسوجين الممتز على سطح معظم المعادن يكون النوع الثانى . وهذا النوع من الامتزاز يسمى امتزازاً كيميائياً ، وبين هذين الصنفين توجد أنظمة تحدث فيها مشاركة للإلكترونات بين السطح الماز والغاز الممتز ، مثال على ذلك هو امتزاز الأكسوجين على سطح الكربون .

#### خصائص الامتزاز الكيميائى :

- 1 - حرارة الامتزاز تصل إلى ما بين 10.000 - 100.000 سعر / مول .
- 2 - غير انعكاس بمعنى أن الطبقة الممتزة كيميائياً من الصعب إزالتها ، وغالباً ما يكون الغاز الذى يترك سطح الصلب مختلفاً فى تركيبة الكيمياءى عن الغاز الممتز . فعلى سبيل المثال : الأكسوجين الممتز على سطح الفحم عند  $100^{\circ}\text{C}$ ؛ فعملية التسخين تجعل عملية ترك الغاز ، يتم على هيئة CO أول أكسيد الكربون ، كما أن الهيدروجين الممتز على سطح التنجستين يمكن إزالته على هيئة هيدروجين نرى .
- 3 - لا توجد علاقة بين عملية الامتزاز وسهولة إسالة الغاز الممتز ، ولكن لها علاقة بقابلية الغاز للاتحاد مع الصلب .
- 4 - يتم الامتزاز الكيميائى عندما يتغطى سطح الصلب بطبقة واحدة من الغاز الممتز ، ولكن وجد أنه يتم امتزاز فيزيائى فوق هذه الطبقة .
- 5 - الغاز الممتز فى الغالب يكون أكثر نشاطاً من الغاز الحر ، ويكون هذا الغاز الممتز مسئولاً عن عمليات حفز مختلفة .

#### أيزوثيرمات الامتزاز :

توجد أنواع عديدة من أيزوثيرمات الامتزاز ، والتى حصلنا عليها بالتجربة . ومعظم هذه الأيزوثيرمات ينتمى إلى أحد الأيزوثيرمات التالية والموضحة فى الشكل (9-13) .



شكل (9 - 13) : أيزوثيرمات الامتزاز .

في حالة الامتزاز الكيميائي ، يمكن التعبير عن الامتزاز الحادث بالأيزوثيرم رقم ١ ، بينما في الامتزاز الفيزيائي يمكن أن تحدث الخمسة أنواع الموضحة في الرسم . وتبعاً للأيزوثيرم الأول ، يكون التغير في كمية الغاز الممتز  $x$  لكل جرام من السطح الماز ، بتغير الضغط يعطى بالعلاقة المسماة أيزوثيرم فرنديليخ .

(30) .....

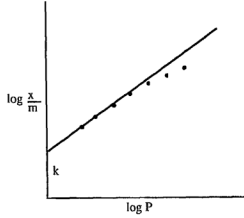
$$\frac{x}{m} = K P^{\frac{1}{n}}$$

حيث  $P$  يمثل ضغط الاتزان ،  $n$  ،  $K$  ثوابت تعتمد على طبيعة الصلب والغاز وعلى درجة الحرارة . وباستخدام لوغاريتم العلاقة السابقة نحصل على :

$$\log \frac{x}{m} = \frac{1}{n} \log P + \log K \quad (31) \dots$$

فإذا رسمنا العلاقة بين  $\log \frac{x}{m}$  و  $\log P$  ، نحصل على خط مستقيم ميله يكون  $1/n$  والجزء المقطوع من المحور الرأسى هو  $\log K$  .





شكل (9 - 14) : العلاقة بين  $\log \frac{x}{m}$  و  $\log P$ .

وكما هو واضح من الشكل السابق (9 - 14) تنطبق معادلة فرنديش عند الضغوط المنخفضة ، ولكن عند الضغوط المرتفعة يحدث حيود ، وتكون معادلة لانجمير أكثر ملاءمة في هذه الحالة .

#### أيزوثيرم لانجمير للامتزاز

أوضح لانجمير أن الغازات الممتزة على سطح الصلب عند ضغوط منخفضة لا تكون أكثر من طبقة واحدة ، واعتبر أن الطبقة الممتزة تعمل كأنها امتداد للشبكة البلورية للصلب ، والتي فيها حل جزيئات الغاز الممتز محل ذرات البلورة ، وإذا قدر لهذه البلورة أن تستمر في نموها ؛ فالجزيئات الممتزة تتجه إلى فراغات امتزازية ثابتة. وترجع نظرية لانجمير إلى ما يسمى نظرية الفراغات الموضعية ، وقد اعتبرت عملية الامتزاز كأنها حالة اتزان ديناميكي ، تحتوى على عمليتين متعاكستين ، وهما :

#### (1) التكتيف أو الالتصاق :

ويتم ذلك بنزول جزيئات الغاز من الوسط الغازي على سطح الصلب باصطدامها بالاماكن الفارغة من السطح . وعند بداية عملية الامتزاز ، فكل جزيء من جزيئات الغاز يصطدم بالسطح ، يمكن له أن يلتصق أو يمتز على سطح الصلب . وأثناء عملية الامتزاز تكون جزيئات الغاز التي من المتوقع لها أن تمتز على السطح ، هي التي تصطدم مع جزء من السطح غير المغطى بالغاز (العاري من الغاز) . وبناءً عليه تبدأ عملية الامتزاز سريعة ، وتبدأ في (البطء) كلما قلت المساحات المتاحة من السطح .

إذا كانت  $\theta$  تمثل الكسر من السطح الكلى المغطى بالجزيئات الممتزة عند زمن معين ، فيكون الكسر من السطح الذى مازال عارياً من الغاز والمتاح للمزيد من عملية الامتزاز هو  $(1 - \theta)$  ؛ فتنبعاً لنظرية الحركة للغازات ، تتناسب السرعة التي تصطدم بها الجزيئات على وحدة المساحات من السطح مع ضغط الغاز . وعليه .. فإن معدل التكاثر يتناسب مع ضغط الغاز ومساحة السطح الحر المتاح .

$$\therefore \text{rate of adsorption} = K_1 (1 - \theta) P \quad (32) \dots\dots$$

حيث  $P$  هو ضغط الغاز ،  $K_1$  ثابت .

(2) عملية التبخير للجزيئات من السطح إلى الفراغ فوق السطح :

يكون معدل التبخير أو معدل نزع الغاز صغيراً في أول الأمر ثم ما يلبث أن يزداد كلما أصبح السطح مشبعاً ، ويكون متناسباً مع الكسر المغطى من السطح .

$$\therefore \text{rate of desorption} = K_2 \theta \quad (33) \dots\dots$$

وتكون  $K_2$  هي قيمة ثابتة أخرى .

وعند الاتزان تتساوى (السرعتان) : سرعة الامتزاز وسرعة النزع .

$$\therefore K_1 (1 - \theta) P = K_2 \theta \quad (34) \dots\dots$$

وبإجراء إعادة ترتيب لهذه المعادلة ، نحصل على :

$$\therefore \theta = \frac{K_1 P}{K_2 + K_1 P} \quad (35) \dots\dots$$

وبالقسمة على  $K_2$  بسيطاً ومقاماً

$$\therefore \theta = \frac{K_1 P / K_2}{K_2 / K_2 + K_1 P / K_2} = \frac{b P}{1 + b P} \quad (36) \dots\dots$$

حيث  $b$  هي  $K_1 / K_2$  .

وتكون كمية الغاز  $x$  الممتزة على كتلة  $m$  من السطح الماز متناسبة مع الكسر المغطى من السطح  $\theta$  .

$$\therefore \frac{x}{m} = K \theta \quad (37) \dots\dots$$

حيث  $K$  ثابت .

$$\therefore \frac{x}{m} = \frac{K b P}{1 + b P} = \frac{a P}{1 + b P} \quad (38) \dots\dots$$

حيث :  $a = K P$  .

والمعادلة (38) هي أيزوثيرم لامتزاز ،  $a$  ،  $b$  ثوابت تعتمد على صفات النظام المدروس ، وتعتمد قيمتها على درجة الحرارة .

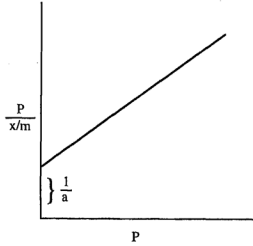
فبعد رسم العلاقة  $x / m$  ضد  $P$  تعطى منحنياً من النوع الأيزوثيرم رقم 1 (مثال :  $O_2$  على سطح التجسيتين أو  $N_2$  على سطح الميكا) .

ويمكن أن تكتب المعادلة (38) في الصورة التالية :

$$\frac{P}{x / m} = \frac{1}{a} + \left( \frac{b}{a} \right) P \quad (39) \dots\dots$$

ويرسم العلاقة بين  $\frac{P}{x / m}$  ضد الضغط  $P$  ، نحصل على خط مستقيم ميله هو  $b / a$  ، والجزء

المقطوع هو  $1 / a$  ، كما هو موضح في الشكل (9 - 15) .



شكل (9 - 15) : العلاقة بين  $\frac{P}{x/m}$  ، الضغط  $P$  .

بتطبيق هذه المعادلة على النتائج المعملية ، تتأكد ميكانيكية الامتزاز والتي اقترحها لانجمير .  
وتوجد حالتان خاصتان ذات أهمية بالغة ، وهما :

(أ) عند ضغوط منخفضة جداً :

المعادلة (38) تختصر إلى

$$\frac{x}{m} = ap \quad \dots\dots (40)$$

والتي توضح أن كمية الغاز الممتزة تتغير خطياً مع الضغط .

(ب) عند الضغوط العالية جداً :

تختصر المعادلة (38) إلى :

$$\frac{x}{m} = \frac{ap}{bP} = \frac{a}{b} = K' = \text{constant} \quad \dots\dots (41)$$

والذي يعنى أنه بزيادة الضغط ، فإن كمية الغاز الممتز تصل إلى قيمة ثابتة ، والتي تمثل طبقة واحدة كاملة للغاز .

حيث إن أيزوثيرم لانجمير تمثله المعادلة (40) عند ضغوط منخفضة ، المعادلة (41) عند ضغوط عالية.

وعليه فعند قيم متوسطة للضغط ، يمكن استخدام تعبير من النوع  $\frac{x}{m} = Kp^n$  ؛ حيث  $n$  تقع بين الصفر

والواحد ، وهذه تشبه علاقة فرندليخ ، ويمكن اعتبارها حالة خاصة من أيزوثيرم لانجمير .

### نظرية برونر - إيميت - تيللر : Brunauer - Emmett - Teller Theory

عند ضغوط منخفضة نسبياً ، وعلى وجه الخصوص عند درجات حرارة عالية ، من المحتمل أن لا تتعدى الطبقات المترتبة من الغازات أو الأبخرة سمك طبقة واحدة . وعند درجات حرارة منخفضة ؛ وخصوصاً عند ضغوط تصل إلى قيم التشبع .. فإن جزيئات الغاز المترتبة ، يمكن لها أن تجذب جزيئات غاز أخرى بقوى تعادل قوى فان دارفال ؛ بحيث إنه يمكن تكوين عديد من الطبقات .

والتفسير المقترح بواسطة برونر - إيميت وتيللر ، وذلك لأنواع الأيزوثيرم II ، III ، IV ، V تؤكد أنه في هذه الأيزوثيرمات يحدث امتزاز لعديد من الطبقات .

وأكدت نظرية (B. E. T) وجود فراغات امتزازية ثابتة ومتماشية مع حالة الاتزان الديناميكي ، التي اقترحها لانجمير لطبقته الأحادية ، والتي يمكن لها أن تنطبق لكل طبقة متتالية . وتكون حرارة الامتزاز للغاز في الطبقة الأولى هي  $E_1$  ، وفي الطبقات المتتالية تكون  $E_L$  ؛ حيث  $E_L$  هي الحرارة الكامنة للإسالة للغاز المترتب .

(1) إذا كانت  $E_L = 0$  فإن الأيزوثيرم يكون من النوع 1 ، وهو ما يسمى أيزوثيرم لانجمير ، وفيه يبدأ الامتزاز في الزيادة مع زيادة الضغط ثم يصل إلى نهاية عظمى حيث تكتمل سعة الطبقة الأولى .

(2) إذا كانت  $E_1 < E_L$  نحصل على منحنيات من النوع II ، وهنا يبدأ تكوين الطبقة الثانية ، قبل أن يكتمل تكوين الطبقة الأولى . ولكن سعة الطبقة الأولى يمكن معرفتها من هذا المنحنى .

(3) إذا كانت  $E_1 > E_L$  ، وإذا كانت الطبقات المتتالية تلتصق بالطبقة الأولى أكثر من التصاق الطبقة الأولى بسطح الصلب ، نحصل على منحنيات من النوع III ، فالمنحنيات II ، III للسطوح المستوية ، والتي ليس هناك عدد محدد للطبقات من الغاز التي تمتاز عليها ، وذلك عندما يزيد ضغط الغاز على ضغط بخار السائل نجد أنها تزيد بانحدار عند الضغوط العالية . وعندما يحدث امتزاز في مكان محدد مثل الأنابيب الشعرية ، والتي ليس فيها أماكن لعديد من الطبقات ، يمكن الحصول على المنحنيات IV ، V ، والتي يبدو فيها هناك حد أقصى للامتزاز التام .

### الامتزاز من المحاليل Adsorption from solutions

السطوح الصلبة لا تمتاز الغازات فقط ، ولكن تمتاز أيضاً المواد المذابة في المحاليل .. فعندما نرج محلول حمض الخليك مع الكربون المنشط ، فقد وجد أن هناك جزءاً من الحمض يمكن أن يزال ؛ إذ يؤخذ على سطح الكربون وينتص بالتالي تركيز المحلول . وبالمثل يمكن للكربون المنشط أن يأخذ النوشادر من محلول هيدروكسيد الأمونيوم ، وكذا الفينول فيثالين من محاليل الأحماض والقواعد . وظاهرة الامتزاز هذه يمكن أن تترى في التحليل الكمي ، فمثلاً تميل رواسب كلوريد الفضة المحضرة حديثاً إلى أن تمتاز على سطحها إما أيونات الفضة أو أيونات الكلوريد ؛ اعتماداً على أيهما يكون موجوداً بكثرة في المحلول ، بينما تميل رواسب كبريتيد الزرنيخ إلى امتزاز أيونات الكبريتيد .

فالامتزاز من المحاليل مثل تلك التي تحدث في الغازات تتضمن اتزاناً بين الكمية الممتزة على السطح ، وتركيز المادة في المحلول . فزيادة مساحة السطح المتاحة للامتزاز وخفض درجة الحرارة تزيد من الميل للامتزاز . والحقيقة القائلة بأن مدى عملية الامتزاز يزداد بزيادة التركيز إلى حد أقصى ، تشجع تكوين طبقة واحدة من جزيئات المذاب على سطح الصلب ، مثل ما يحدث في عملية الامتزاز الكيميائي للغازات؛ فالكمية الممتزة x لكل وحدة كتل من السطح الماز m ترتبط بتركيز المذاب C بمعادلة لانجمير ، والتي تحل فيها C محل P :

$$\frac{x}{m} = \frac{ac}{1 + bc} \quad \dots\dots\dots (42)$$

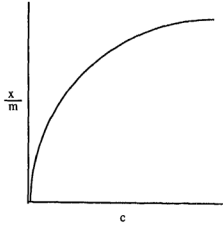
ولعظم الأغراض تكون معادلة فرنلديخ الأولية :

$$\frac{x}{m} = K C^{\frac{1}{n}} \quad \dots\dots\dots (43)$$

ويأخذ اللوغاريتم نحصل على :

$$\log \frac{x}{m} = \log K + \frac{1}{n} \log C \quad \dots\dots\dots (44)$$

وقد أثبتت التجارب أن هذه المعادلة يمكن أن تنطبق على الامتزاز من المحاليل . ومن المنحنى الذي يربط العلاقة بين  $\log x / m$  مع  $\log C$  شكل (9 - 16) ، يتضح أن الكمية النسبية للامتزاز مقارنة بتركيز المحلول تكون عالية في المحاليل المخففة . وهذه الحقيقة لها أهميتها في الكيمياء التحليلية ؛ حيث إنه من الصعوبة بمكان التخلص بالغسيل من آثار المذاب الممتز على الراسب ، وحتى يمكن التقليل من الخطأ الناتج من عملية الامتزاز ، فإن عملية الترسيب يستحسن أن تتم في محاليل ساخنة ؛ حيث تكون عملية الامتزاز عند حددها الأدنى ، وتنتهي الظروف بحيث يكون حجم الدقائق المترسبة كبيراً ، وتكون بالتالي مساحة سطحها المعرض للامتزاز صغيرة .



شكل (9 - 16) : العلاقة بين المذاب الممتز وتركيز المحلول .

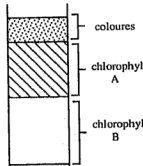
### تطبيقات علي عمليات الامتزاز

لعملية الامتزاز الكثير من التطبيقات في المجالين العملى والصناعى . يستخدم امتزاز الغازات على سطح الصلب للمحافظة على منطقة ما بين الجدران فارغة من الهواء ، وذلك فى زجاجات «ديور» . وأقنعة الغازات هى تركيبات تحتوى على مواد صلبة مازة ، تستخدم فى التخلص من الغازات السامة المنتشرة فى الهواء الجوى . ويمكن جمع الغازات الغالية الثمن بإمرارها على الفحم النباتى أو على السيليكا جل ، ويمكن استرجاعها مرة أخرى برفع درجة حرارة المادة المازة . وتستخدم كذلك خاصية الامتزاز فى الحفز ، فتوجد تفاعلات كثيرة تتم فى وجود عوامل مساعدة ، فمن الأمثلة على ذلك تخليق الأمونيا فى وجود الحديد كعامل حفاز ، وكذا أكسدة ثانى أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت فى وجود البلاتين كعامل حفاز ، ودرجة الزيوت النباتية غير المشبعة فى وجود النيكل كعامل مساعد . وفى الامتزاز من المحاليل ، يمكن التخلص من المواد الملونة والشوائب الموجودة فى محلول السكر ، بالترشيح خلال طبقات من الفحم .

### الكروماتوجرافى Chromatography :

الكروماتوجرافى هى عملية امتزاز جزئى أو اختياري ، يعتمد على سرعة ومدى الامتزاز على سطح مان، وتختلف باختلاف محتويات الخليط الموجود فى محلول . فإذا وضعنا هذا المحلول على عمود معبأ بمادة مازة صلبة (بودة) يمكن فصل محتويات الخليط فى طبقات على طول العمود ؛ فالمادة التى لها قدرة كبيرة على الامتزاز تبقى فى أول العمود . بينما الطبقات المتتالية والمحتوية على مواد مذابة أخرى تكون مرتبة حسب سهولة الامتزاز ؛ فمثلا مستخلص الأوراق الخضراء ينفصل إلى طبقات ملونة ، مثلاً نجد الكاروتين ، الكلوروفيل A ، الكلوروفيل B (شكل 9 - 17).

ويمكن للعمود أن يفرغ من السطح الماز ببقعه على سطح مستوى ، ويقطع إلى أجزاء ويمكن أن يعامل كل جزء بمذيب ؛ لاسترجاع المادة الممتزة ، وكذلك يمكن استرجاع المادة الممتزة على سطح العمود الكروماتوجرافى بما يسمى elution بإضافة مذيب نقى على أول العمود، إلى أن يتم سحب كل حزمة بالتتابع إلى قاع العمود. وهذه طريقة بسيطة لفصل المركبات عن بعضها، والتي لا يمكن فصلها بالتقطير التجزيئى.



شكل (9 - 17) : عمود كروماتوجرافى

ويمكن الاستفادة من هذه التقنية فى العمليات البيوكيميائية ، حيث يمكن فصل فيتامين A ، D<sub>3</sub> . ويمكن استخدام هذه العملية فى فصل المواد غير الملونة ، ويمكن استخدام الأشعة فوق البنفسجية ؛ لتعرف بعض المركبات بإحداث إضاءة فلوريسينية ، أو برش بعض المركبات ، التى تتفاعل مع المذاب معطية لوناً له . ويمكن فصل العناصر الأرضية النادرة بالتقنية نفسها . وفى هذه التجربة يستخدم محلول من خلات الأمونيوم عند pH معينة ، ومحتوية على العناصر الأرضية النادرة ، ويصب على العمود الكروماتوجرافى المملوء براتنج التبادل الأيونى . وتمتاز هذه العناصر بدرجات مختلفة على سطح المباديل الأيونى . ويمكن استخدام الكروماتوجرافيا فى التحليل الكيفى الدقيق ؛ بوضع نقطة من محلول نترات الرصاص والفضة ، والخارصين والكاديوم والمنجنيز ، على ورقة ترشيح كبيرة ، ثم توضع ورقة الترشيح بعد ذلك فى الماء . ترفع ورقة الترشيح من الماء وتجفف ثم ترش بمحلول كبريتيد الأمونيوم ، وينتج بذلك الكروماتوجرام الموضح فى الجدول (9 - 3) :

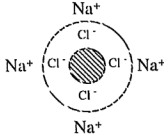
جدول (9 - 3) : مناطق الكروماتوجرام .

Position	coloum	element
Top	Black	Pb
	Grey	Ag
	White	Zn
	Yellow	Cd
Bottom	Flesh coloured	Mn

#### الأدلة المستزة :

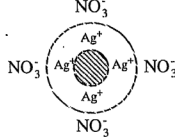
عندما يضاف محلول نترات الفضة إلى محلول هاليد ، مثل : كلوريد الصوديوم ، فإن الراسب المتكون من كلوريد الفضة يمتاز بأيونات الكلوريد على سطحه قبل الوصول إلى نقطة التكافؤ ، وبذلك تكون سالبة الشحنة . ويحدث امتزاز للشحنة الموجبة ، كما الحال فى (الشكل 9 - 18) ، وعند نقطة التكافؤ يكون راسب كلوريد الفضة محاطاً بأيونات الفضة الموجبة ، وتشحن الدقائق بالشحنة الموجبة . فإذا كان دليل الفلوريسين متواجداً فى الوسط ، فإن أنيون الدليل السالب الشحنة يكون أكثر قابلية للامتزاز على سطح تلك الدقائق ، وتعطى لونها لتلك الدقائق بتكوين فلوريسينات الفضة ذات اللون الأحمر ، على سطح الدقائق .

قبل نقطة التكافؤ



(a)

بعد نقطة التكافؤ

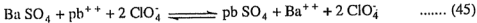


(b)

شكل (9 - 18) : امتزاز راسب كلوريد الفضة لأيونات الفضة والكلوريد .

#### الامتزاز بالتبادل :

عندما يرج راسب كبريتات الباريوم في محلول مخفف من بيركلورات الرصاص ، فيمكن للتفاعل السطحي التالي أن يحدث :

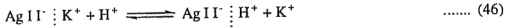


تمتاز أيونات الرصاص على السطح ، وتدخل إلى المحلول كمية مكافئة من أيونات الباريوم ، وهذا ما يسمى بالامتزاز بالتبادل ، ويستخدم في أغراض كثيرة . ومن الأمثلة على ذلك مايلي :

#### (أ) تنقية الرواسب :

تحتوى يوديد الفضة المترسبة في وجود زيادة من يوديد البوتاسيوم على يوديد بوتاسيوم ممتاز على سطح الدقائق  $\text{Ag II} \cdot \text{K}^+$  ، ويمكن التخلص منها بالغسيل بالماء .

وعندما تغسل بحض نيتريك مخفف ، يحدث التفاعل السطحي التالي :



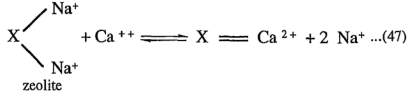
حيث يحل أيون الهيدروجين محل أيون البوتاسيوم ، ويحتوى الراسب على يوديد الهيدروجين الممتاز ، وحيث إنه سهل التطاير فيمكن التخلص منه ، والحصول على راسب نقي بالتسخين .

#### (ب) تحلية المياه :

يستخدم الزيوليت لهذا الغرض ، ويحضر بخلط سليكات الصوديوم مع ألومنيات الصوديوم أو كبريتات الألومنيوم في محلول مائي ، يتكون مركب هلامي ، بضغطه وتجفيفه يكون تركيبه الكيميائي كالتالي  $\text{N}_{a_3} \text{O} \cdot \text{Al}_2 \text{O}_3 \cdot n \text{Si O}_2 \times \text{H}_2 \text{O}$  (n = 5-12) ، وفيه تكون أيونات الصوديوم قابلة للتبادل



مع أيونات أخرى ؛ فعندما تمر المياه المحتوية على أيونات الكالسيوم  $Ca^{2+}$  وأيونات الماغنسيوم  $Mg^{2+}$  على طبقة الزيوليت ، والتي تمتاز بكبر مساحة سطحها ، تحل أيونات الكالسيوم والماغنسيوم محل أيونات الصوديوم ، وتترك الماء محتوية على أيونات الصوديوم ، التي لا تسبب عسراً للماء .



ويمكن استرجاع الزيوليت مرة أخرى ، بمعاملته بمحلول مركز من ملح الطعام .

### المواد المبللة للأسطح والمنظفات الصناعية

تستخدم المواد المبللة للأسطح الصلبة للمساعدة في انتشار السائل ؛ خاصة الماء على سطح صلب هيدروفي ، والتي لها زاوية تماس عالية مع السائل . ويتم ذلك بالتقليل من الشد السطحي للماء ويتكوّن غشاء على سطح الصلب بمجموعات جاذبة للماء ، وبذلك يزيد شغل التلاصق بين الصلب والمياه ؛ فمن معادلة يونج :

$$\omega_{LS} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \dots (48)$$

والتي تكتب في الصورة التالية :

$$\cos \theta = \frac{\omega_{LS} - \gamma_{LL}}{\gamma_L} \dots (49)$$

والتي توضح أن زاوية التماس تقل أى يزيد الببل ، وذلك إما بتقليل  $\gamma_{LL}$  أو زيادة  $\omega_{LS}$  .  
والمواد المبللة عبارة عن جزيئات لمركبات لها سلسلة هيدروكربونية أو مجموعة (R) التي هي كارهة للماء ، وكذا مجموعة أو أكثر قطبية ، والتي لها ميل للمياه (مجموعة جاذبة للماء (X) ، والمجموعة (X) تجعل الجزء يذوب في الماء بينما (R) تتجذب مع مجموعات مشابهة لها المادة الدهنية ، والتي يكون الصلب غالباً مغطى بها .

### صمد المياه (أقمشة لا ينفذ منها الماء)

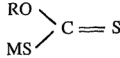
هذا النوع عكس عملية التبليل ، ويتطلب الأمر هنا زيادة في زاوية التماس لدرجة أنه يكون من الصعوبة تبليل السطح . ويتم ذلك بتغطية نسيج الملابس بتحضير شحم ، يحتوى على صابون ، كاتيوناته عبارة عن عناصر عديدة التكافؤ مثل ستيارات الألومنيوم . وهذه تلتصق مع الصوف الهيدروفيلى أو سطح القطن بمجموعات قطبية معرضة نهاية المجموعات الهيدروكربونية والهيدروكربونية لعامل الببل للمياه ، وتنتج بذلك

زاوية تماس تزيد عن  $90^\circ$ ، وبذلك لا تستطيع المياه أن تتخلل خلال المسام للقماش، أو تبقى كغشاء على سطح القماش .

### تعويم الخامات

تستخدم عملية التعويم على نطاق واسع لفصل خامات المعادن عن بعضها وعن الشوائب الملتصقة بها ، وهي تعتمد على التلاصق الاختياري لفقاعات الهواء مع الدقائق المعلقة . ولكي يحدث تعويم فإن زاوية التماس للماء مع المعدن عند منطقة تلاقى (الهواء- الماء - الخام) تساوى صفراً ، وإلا فإن الخام سوف ينسحب إلى أسفل في الماء . ومعظم الخامات تكون هيدروفيلية لدرجة أنها من الصعوبة أن توجد عائمة بصورة طبيعية ، وترتفع زاوية التماس ناحية الماء ؛ بإضافة مواد تسمى المجمعات .

وتتفاعل المجمعات أو تمتزج على السطح للخام المرغوب فيه (عادة طبقة واحدة) تجعله هيدروفوبي بزواوية تماس كبيرة على قدر الإمكان . ويكون دورها هو تقليل تلاصق الخام مع الماء . والمجمعات المعروفة في التعويم لخامات الكبريتيد هي الزانسيث، والتي يكون لها التركيب الكيميائي التالي :



حيث R مجموعة هيدروكربونية ، وM عنصر من عناصر الأقلاد ، وهذا الجزيء يمتاز بحيث إن ذرة الكبريت تكون ناحية سطح الخام ومجموعة R الهيدروفوبية ناحية الماء . وعندما يندفع في الماء تيار من الهواء، فإن دقائق الخام ذات زاوية التماس الكبيرة تتجذب إلى فقاعات الهواء ، وتحمل على هيئة رغوى إلى السطح ، تاركة الخامات غير العائمة ، والتي يكون سطحها هيدروفيل .

### أسئلة ومسابائل عامة

- 1- عرف التوتر السطحي لسائل .
- 2- اشتق معادلة يانج موضحاً أهميتها فى تفسير ظاهرة بلل السوائل لأسطح الصلب .
- 3- اشرح طريقة قياس الشد السطحي لسائل باستخدام أقصى ضغط فى الفقاعة .
- 4- اشرح طريقة اشتقاق معادلة أتفوس لتأثير درجة الحرارة على الشد السطحي .
- 5 - عرف الباراكور موضحاً أهميته فى التأكد من التركيب الجزيئى للمركبات العضوية وغير العضوية .
- 6 - عرف ما يلى : الامتزاز - ضغط السطح - معامل الانتشار .
- 7 - اشرح أهمية معامل الانتشار لسائل فى تحديد قابلية السائل للانتشار فوق سائل آخر .
- 8 - اكتب ما تعرفه عن ضغط السطح  $\pi_s$  ، وضع استخدام قيمة  $\pi_s$  فى تحديد المسافة بين ذرتى كربون فى مركب حمض الستياريك .
- 9 - اذكر أهم العوامل المؤثرة على امتزاز الغازات على السطوح الصلبة .
- 10 - قارن بين الامتزاز الفيزيائى والامتزاز الكيميائى موضحاً إيجابتك بالأمثلة .
- 11 - ما المقصود بالأيروثيرم ؟ اذكر أنواعه الخمسة .
- 12 - فسر الأيزوثيرم I على ضوء معادلة فرنديليخ .
- 13 - ما الفروض التى بنى عليها لانجماير أيزوثيرم لانجماير للامتزاز ؟
- 14 - اكتب معادلة برونز - إلميت - تيلر (B. E. T.) .
- 15 - اكتب معادلة لانجماير للامتزاز من المحاليل، ثم وضع كيفية تعيين الثوابت K, n لهذه العلاقة .
- 16 - اذكر أهم التطبيقات العملية والصناعية على عملية الامتزاز .
- 17 - مستخدماً معادلة يانج ، وضع كيفية عمل المنظفات الصناعية .
- 18 - احسب التوتر السطحي للأستيون، إذا ارتفع فى أنبوية شعرية قطرها 0.2mm مسافة 6 cm ، علماً بأن كثافة الأستيون  $0.792 \text{ gm/cm}^3$  .
- 19 - إذا علمت أن التوتر السطحي للطولوين  $24.8 \text{ dyne/cm}$  عند  $20^\circ\text{C}$  ، وكثافته عند ذات الدرجة هى  $0.866 \text{ gm/cm}^3$  ، فما نصف قطر الأنبوية الشعرية التى تسمح للطولوين بالارتفاع مسافة 2 cm ؟



## الفصل العاشر

### المحاليل الغروية

---

- ◆ الغروي ، أنواع الغرويات.
- ◆ طرق تحضير الغروائيات.
- ◆ تنقية المحاليل الغروية.
- ◆ خواص الغروائيات.
- ◆ مصدر الشحنة الكهربية للغرويات.
- ◆ ثبات المحاليل الغروية وتجلطها.
- ◆ الضغط الأسموزي.
- ◆ المستحلبات.
- ◆ نظرية الاستحلاب.
- ◆ أمثلة على المستحلبات.



## الغروى :

الغروى هو نظام يحتوى على مركبتين ، تسمى إحداهما الصنف المنتشر ، والأخرى وسط الانتشار . ويتراوح حجم الدقيقة الغروية بين 5 - 200 ميللى ميكرون (1ميكرون =  $10^{-4}$  سم) وهذا الحجم أكبر من حجم الدقائق المذابة ، وأقل من حجم الدقائق المترسبة (المعلقات) ، وترجع الخواص الغروية إلى كبر مساحة سطح الدقائق الغروية ، وأن المنتشرات الغروية غير مستقرة ، وتميل إلى الترسب أو التجمع عند تركها لمدة طويلة .

وتبعاً لطبيعة كل من الصنف المنتشر ووسط الانتشار ، توجد عدة أنواع من الغرويات ، كما هو مبين بجدول (10 - 1) .

جدول (10 - 1) : أنواع الغرويات .

الأمثلة	الاسم	الصنف المنتشر	وسط الانتشار
غير معروف ضباب - ندى - سحب الدخان	— إيروسول إيروسول	غاز سائل صلب	غاز
الكريمة الزيت في الماء والماء في الزيت Ag Cl, Au, As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Sin H <sub>2</sub> O	رغوة مستحلب صول	غاز سائل صلب	سائل
رغوة صلبة جيلي زجاجيات ملونة بالعناصر الملونة القياسية	— جيلي —	غاز سائل صلب	صلب

وتسمى الغرويات عموماً صول . وإذا كان وسط الانتشار هو الماء سميت هيدروصول أو أكواصول .

وتنقسم الغرويات إلى قسمين من حيث ميل الصنف المنتشر إلى وسط الانتشار :

- 1 - محب لوسط الانتشار (ليوفيليك) ، هناك ميل طبيعى بين الصنف المنتشر ووسط الانتشار والأمثلة ، هي: النشا ، الجيلاتين ، البروتين .

- 2 - كاره لوسط الانتشار (ليوفوبيك) : لا يوجد ميل بين وسط الانتشار والصنف المنتشر ، والأمثلة ، هي :  
 صول المعادن ، والأكاسيد ، والهيدروكسيدات .  
 وإذا كان وسط الانتشار هو الماء سمي الغروى هيدروفيلك ، أو هيدروفوبيك تبعاً لحبه أو كرهه للماء .  
 ويوضح الجدول (10 - 2) مقارنة بين الغرويات الليوفيلية والليوفوبية .  
 جدول (10 - 2) : مقارنة بين الغرويات الليوفيلية والليوفوبية .

وجه المقارنة	ليوفيلك	ليوفوبيك
درجة الثبات	ثابتة جداً ولا تتجمع بسهولة بالالكتروليت	غير ثابتة وتتجمع بسهولة عند إضافة إلكتروليت إليها
الانعكاسية	عكسية	غير عكسية
تحضيرها	يمكن تحضيرها بطرق إذابة سهلة	تحضر بطرق غير مباشرة
اللزوجة	هي أنظمة عالية اللزوجة	لزوجة الغروى هي لزوجة المذيب نفسها
الأمثلة	معظمها مواد عضوية مثل النشا - البروتين - الصمغ	هي مواد غير عضوية : معادن - كبريتيدات وأكاسيد
الشحنة الكهربائية	تحمل شحنة بسيطة أو لاتحمل شحنة	تحمل شحنة كهربية، ويعتمد ثباتها على مقدار جهد زيتا

تتميز الغرويات بأن مساحة سطح دقائقها كبير جداً ؛ مما يسهل امتزاج الشحنات على سطوحها ، وبذا فإن الغروى يحمل شحنة كهربية .

#### طرق تحضير الغرويات

توجد طريقتان لتحضير الغروى إحداهما هي طريقة التفقيت ، والثانية هي طريقة التجميع أو التكثيف .

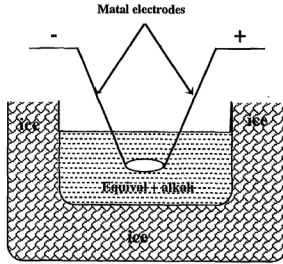
#### (أ) طرق التفقيت :

وتشتمل على عدة طرق ، منها :



(1) طريقة بريدج للقيوس الكهربى :

وفىها تحدث شرارة كهربية بين سلكين من البلاتين أو الذهب أو الفضة المغمورين فى الماء . فعند درجة الحرارة العالية ، يتم تبخير المعدن ، ويتكثف البخار فى الماء البارد ، معطياً دقائق غروية . يضاف محلول هيدروكسيد الصوديوم أو كربونات البوتاسيوم لثبات الغروى ، ويبرد الوعاء فى الثلج ، وتستخدم هذه الطريقة لتحضير صول الذهب والبلاتين (شكل 10 - 1) .



شكل (10 - 1) : طريقة بريدج .

(2) الطريقة الميكانيكية (طاحونة الغروى) :

وفىها تنفقت المواد الصلبة إلى الحجم الغروى ، ويوضع كل من وسط الانتشار والصلب بين سطحين طاحنين يدوران بسرعة كبيرة (7 آلاف لفة / دقيقة) وتسمى طاحونة الغروى .

(3) البينة :

وتعتمد هذه الطريقة على ظاهرة ميل بعض الأيونات الصلبة للتفتت فى وجود إلكترونات ، يكون بينهما أيون مشترك : فمثلاً يعمل يوديد الفضة  $AgI$  إلى التفتت ، عند إضافة يوديد البوتاسيوم أو نترات الفضة إلى الراسب .

(ب) طرق التجميع أو التكتيف :

والطرق المستخدمة هنا عديدة ، ومنها :

(1) طريقة الاختزال :

يحضر بها صول معادن الذهب والفضة والبلاتين ، وتعتمد على اختزال محاليل ذائبة من أكاسيدها أو أملاحها ، باستخدام عوامل مختزلة ، مثل : الفورمالدهيد - الهيدروجين - أول أكسيد الكربون -

الهيدرازين - الهيدروكسلايمين : وقد تمكن أوستفالد من تحضير غروى الذهب باختزال كلوريد الذهب ، وذلك بإضافة قطرات من 0.1% من كلوريد الذهب إلى 100 مل من الماء المقطر ، ثم معادلة محلول الذهب بكمية محسوبة من كربونات البوتاسيوم ، وإضافة قطرات من 0.1% من التانين ويدفأ المحلول الناتج . بعد ذلك نحصل على صول من الذهب ، ويستخدم التانين كمادة حافظة للغروى .

#### (2) طريقة الأكسدة :

يحضر الكبريت الغروى باكسدة كبريتيد الهيدروجين ، يمرر كبريتيد الهيدروجين فى محلول من ثانى أكسيد الكبريت فى الماء إلى أن تختفى رائحة ثانى أكسيد الكبريت، وينتج صول الكبريت تبعاً للتفاعل التالى:

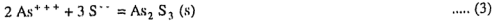


#### (3) طريقة الاتزان الأيوني :

عندما يضاف محلول مخفف من نترات الفضة إلى محلول مخفف جداً من الكلوريد ينتج محلول معكّر بدرجة خفيفة ، ولا يتكون راسب ويتم التفاعل كالآتى :

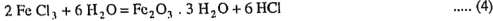


ويتكون صول من كبريتيد الزرنيخوز بخلط كبريتيد الهيدروجين مع أكسيد الزرنيخوز .



#### (4) طريقة التمسيز :

تستخدم هذه الطريقة فى تحضير صول من الأكسيد أو الهيدروكسيد . يحضر صول أكسيد الحديد، وذلك بإضافة محلول كلوريد الحديد إلى كمية كبيرة من الماء المغلى ، تبعاً للتفاعل التالى :



#### (5) طريقة تبادل المذيب :

إذا كانت هناك مادة A تنوب فى مادة B ولا تنوب فى المادة C ، فإنه يمكن تحضير محلول غروى من A إذا أضيف إلى زيادة من C مخلوط من A ، B ، يتمزج المذيبان مع بعضهما ، وينوب الكبريت بقلة فى الكحول ، ولكن لا ينوب فى الماء ، وعليه يمكن تحضير صول من الكبريت بإضافة محلول مشبع من الكبريت فى الكحول إلى الماء .

#### تنقية المحاليل الغروية

يحتوى الغروى المحضر بإحدى الطرق السابقة على مواد أخرى بجانب الدقائق الغروية . ومن الضرورى التخلص من هذه الشوائب ؛ خصوصاً إذا كانت إلكتروليزية ؛ لأن وجودها بكميات كبيرة يقلل من درجة ثبات المحلول الغروى (الصول)،

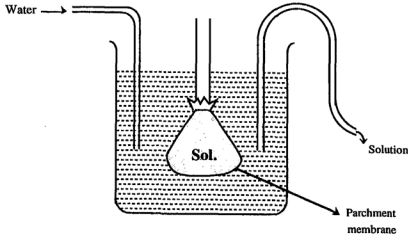
والطرق المستخدمة فى تنقية اغلول الغروى هى :

(2) فوق الترشيح .

(1) الديليزة .

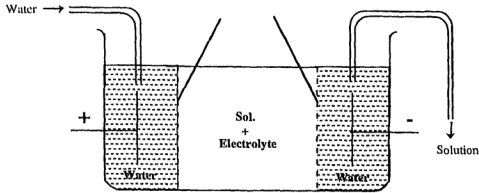
(1) الديليزة :

تعتمد هذه الطريقة على الفرق الكبير فى الحجم بين الدقائق الغروية والجزيئات أو الأيونات المذابة. يوضع الصول بداخل الوعاء الخاص بعملية الديليزة ، وهو وعاء مفتوح من نهايتيه... وإحدى النهايتين مغطاة بغشاء البارتشمنت أو السيلوفان. ويملا الجهاز تقريباً بالمحلول الغروى ، ويعلق فى وعاء يحتوى على ماء مقطر ، فتخرج البلورات وتبقى الدقائق الغروية بالداخل . الماء الموجود فى الوعاء الخارجى يتغير باستمرار. والجهاز المستخدم فى هذه الطريقة يسمى جهاز «جراهام» ، وهو مبين فى الشكل (10- 2) .



شكل (10 - 2) : جهاز جراهام للديليزة العادية .

ويمكن إسراع عملية الديليزة ، وذلك باستخدام مجال كهربي ، وهذه الطريقة تسمى الديليزة الكهربية ، والجهاز المستخدم فى هذه الطريقة موضح فى الشكل رقم (10 - 3) . ويوضع فى هذه الطريقة المحلول الغروى المحتوى على الإلكتروليت غير المرغوب فيه بين غشائى ديلزة ، ويوضع الماء النقى فى غرفة على جانبى الغشاء .



شكل (10 - 3) : الديليزة الكهربائية .

وعند استخدام فرق جهد عالٍ ، تهاجر الأيونات إلى الماء تاركة خلفها المحلول الغروي النقي . وتعتمد هذه الطريقة على خواص السوائل الموجودة ، وعلى نصف النفاذية للأغشية المستخدمة . والأغشية المستخدمة في الغالب هي أغشية نترات السيليولوز وخلات السيليولوز .

## (2) فوق الترشيح :

هي طريقة شبيهة بطريقة الترشيح العادية ، إلا أن الغشاء المستخدم هنا مصمم بطريقة تسمح بنفاذ الإلكتروليت والوسط ولا تسمح بمرور الدقائق الغروية . وهكذا يمكن للدقائق الغروية أن تنفصل على هيئة مزيج من الوسط المحتوي على الإلكتروليت والدقائق ، وهذا الغشاء يحضر بتطعيم ورقة الترشيح العادية بالكولوديون أو السيليولوز المجدد ، مثل: السيلوفان . وتوجد أغشية أخرى مثل البورسلين غير المزجج والزجاج المجزأ تجزيئات دقيقة ، وحيث إن أغشية فوق الترشيح ذات تركيب ضعيف ، ويمكن أن تتحطم بسهولة ، فيمكن أن توضع على دعامة عبارة عن شبكة سلكية ؛ خصوصاً إذا كان السائل يمرر خلالها تحت ضغط معين ، وفوق الترشيح هي عملية بطيئة يمكن أن تسرع باستخدام ضغط أو شفط .

## خواص الغرويات

### (1) خواص طبيعية Physical Properties :

لا تختلف الخواص الطبيعية كالكتافة والتوتر السطحي واللزوجة للغرويات الليوفوبية عن نظيرتها لوسط الانتشار النقي ، ويرجع ذلك إلى أن محاليلها تكون في العادة مخففة جداً ، كما أن دقائق الصنف المنتشر لا تظهر أى ميل للارتباط بوسط الانتشار . أما الغرويات الليوفيلية ، فيمكن الحصول على محاليل مركزة منها ، كما أن دقائقها تحاط بطبقة كبيرة من وسط الانتشار ترتبط بها ارتباطاً وثيقاً ، ويؤدي ذلك إلى تغير واضح في خواص وسط الانتشار ، فتزداد الكثافة واللزوجة ويقل التوتر السطحي .

## (2) خواص تجمعية Colligative properties :

للغرويات كما للمحاليل الحقيقية خواص تجمعية ، ولكن قيم هذه الخواص فى الغرويات تقل كثيراً عن نظيرتها فى حالة المحاليل الحقيقية ، ويرجع ذلك إلى الاختلاف الكبير فى حجم الدقائق فى كل منهما ؛ فالوزن المعين من مادة ما ينتج فى المحلول الغروى عدداً من الدقائق أقل بكثير من عدد الجزيئات أو الأيونات ، التى ينتجها الوزن نفسه فى محلول حقيقى . ومن المعروف أن الخواص التجمعية للمحاليل تعتمد على عدد دقائق المادة الموجودة فى المحلول لا على طبيعتها .

## (3) الخواص الضوئية :

لوحظ قديماً أن مسار الشعاع الضوئى المار عبر محلول غروى من الذهب يصبح مرئياً إذا نظرنا إليه من الجانب فى مجال مظلم ، ولقد سميت هذه الظاهرة بظاهرة تندال ، وهى تنجم عن تشتيت الضوء بواسطة الجسيمات الغروية . ومثل هذه الظاهرة معروفة لكل من راقب الشعاع الضوئى المار على شكل حزمة رفيعة خلال حجرة مظلمة (فى السينما مثلاً) ، أو شعاع الكشاف فى سماء مظلمة . ولا يشاهد الشعاع من الجانب إلا عندما يوجد فى مساره عدد من جسيمات الغبار أو الضباب الدقيقة والمشتتة للضوء . ويمكن حساب تركيز الجسيمات الغروية لصلول ما ، انطلاقاً من كمية الضوء الذى تشتته هذه الجسيمات .

## (4) الحركة البراونية Brownian movement :

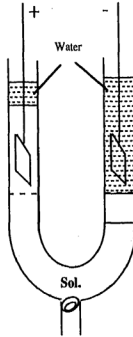
تطلق هذه التسمية على حركة الجسيمات المعلقة ، وتنتج هذه الحركة عن الصدمات العشوائية لجزيئات الوسط المحيط الموجودة فى حركة حرارية . فإذا كان الجسيم كبيراً ، تعرض من جميع الجهات لعدة ملايين من الصدمات فى الثانية ؛ حيث تتعادل هذه الصدمات فيما بينها . وعندما يكون الجسيم صغيراً ، فإن عدد الصدمات التى يتلقاها تقل كثيراً عن الحالة الأولى ، ويصبح حينئذ التعادل الكلى لهذه الصدمات أمراً بعيد الاحتمال ؛ ولهذا فإن الجسيم الغروى باعتباره جسيماً صغيراً جداً لا يتعرض إلى صدمات متساوية الشدة والتردد من جميع الجهات ، وإنما تكون النبضات الواردة من جهة واحدة فى لحظة معينة هى السائدة فى تلك اللحظة ، وتظهر فى اللحظة التالية أن الصدمات الأقوى هى الصدمات الواردة من جهة أخرى ؛ والنتيجة هى أن اتجاه حركة الجسيمات يتعرض إلى تغير مستمر وغير منتظم أيضاً . وتظهر فى (الشكل 10-4) الطرق التى تسلكها الجسيمات عند مراقبتها خلال فترات زمنية متساوية ؛ فالحركة البراونية هى الحركة الحرارية لجسيمات صغيرة جداً ، ولكنها أضخم بكثير من الجزيئات العادية . وكان من نتيجة دراسة الحركة البراونية ثبوت أن المحاليل الغروية لا تختلف عن المحاليل الحقيقية من حيث الخواص الجزيئية الحركية .



شكل (10 - 4) : شكل يبين الحركة البراونية .

#### (5) خواص كهربية Electric properties :

وجد أن دقائق المحاليل الغروية مشحونة بشحنة كهربائية ، ويمكن التحقق من ذلك بجهاز كالمبين في الشكل (10 - 5) ، وهو يتركب من أنبوبة ذات شعبتين ، يوضع في الجزء الأسفل منها المحلول الغروي ، ويوضع باحتراس فوقه محلول إلكتروليتي (أقل كثافة من المحلول الغروي ، وله تقريبا درجة التوصيل نفسها) ؛ بشرط أن يكون الحد الفاصل بين المحلولين واضحا ، وعند غلق الدائرة الكهربائية يلاحظ أن سطح الانفصال يرتفع في إحدى الشعبتين وينخفض في الأخرى ؛ دلالة على أن دقائق الغروي تتحرك كوحدة واحدة نحو أحد القطبين بون الآخر ؛ أي إنها مشحونة بشحنة كهربية موحدة .



شكل (10 - 5) : جهاز الإلكتروفوريسيز .

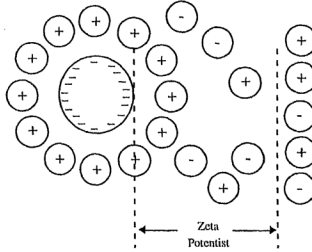
وتسمى هذه الظاهرة الإلكتروفوريسيس electrophoresis . ويأجراء هذه التجارب على الغرويات الليوفوبية ، وجد أنها جميعها مشحونة : فغروى الكبريت يتجه نحو القطب الموجب ، دلالة على أنه يحمل شحنة سالبة ، أما غروى أكسيد الحديد فيتجه نحو القطب السالب دليلاً على شحنته الموجبة ، وقد وجد أن الغرويات الليوفيلية تسلك مسلك الغرويات الليوفوبية فى أنها مشحونة بشحنة كهربية موحدة ، إلا أنه لوحظ أن بعض الغرويات (كالبروتينات) تعتمد فى شحنتها على الرقم الهيدروجينى pH للمحلول ، فهى عند رقم هيدروجينى معين تكون عديمة الشحنة فلا تتحرك دقائقها فى المجال الكهربى ، فإذا قل ذلك الرقم الهيدروجينى فإن دقائق البروتينات تكون مشحونة بشحنة كهربية موجبة . وعند رقم هيدروجينى أعلى تكون شحنتها سالبة ، ويسمى الرقم الهيدروجينى الذى تفقد عنده هذه الغرويات شحنتها الكهربية بنقطة التعادل الكهبرى isoelectric point .

### مصدر الشحنة الكهربية للغرويات

تعزى الشحنة الكهربية التى على الدقائق الغروية إما إلى خاصية الامتزاز ، أو إلى تفكك المجموعات الحمضية والقاعدية الموجودة على سطح الدقيقة .  
وفيماء يلى دراسة عن هذين المصدرين .

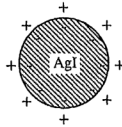
### أولاً : خاصية الامتزاز :

هذه خاصية عامة لكل الأجسام الصلبة ، ولكنها تظهر بوضوح فى حالة الغرويات ؛ نظراً لسطح الكبير الذى تتميز به ، فلو أخذنا كتلة من مادة ما على هيئة مكعب طول ضلعه 1 سم ، فإن مساحة سطح هذا المكعب يساوى  $6 \text{ Cm}^2$  . فإذا قسم هذا المكعب إلى مكعبات صغيرة ، طول كل منها 10 ميللى ميكرون، فإن مساحة السطح تتقذف إلى  $6 \times 10^{22} \text{ cm}^2$  . وبما أن الامتزاز يحدث على السطح فإنه يكون كبيراً جداً فى حالة الغرويات . وفهم طبيعة الامتزاز ، نعتبر الشكل (10 - 6) ، والذى يمثل قطعاً لدقيقة غروية من يوديد الفضة ، وفيها علامة (+) تمثل أيون الفضة ، وعلامة (-) تمثل أيون اليوديد . أيون الفضة الموجب (S) يكون محاطاً بالأيونات D , C , B , A . أما الأيون M الموجود على السطح ، فإنه يكون محاطاً بثلاثة أيونات سالبة فقط . وعلى ذلك تكون له طاقة كهربية زائدة ، يستطيع استغلالها فى جذب أيون سالب من المحلول يمتز على السطح مباشرة . والأيونات التى يمتزها على السطح ، هى الأيونات المشتركة مع السطح ، أو التى تكون معه ملحاً أقل ثوباناً ؛ فإذا كان فى المحلول أيونات يوديد وأيونات نترات وهما سالبان... فإن أيون الفضة على السطح يمتز أيونات اليوديد وليس النترات ؛ لأن يوديد الفضة أقل ثوباناً من نترات الفضة. والأيونات الممتزة على سطح الدقائق الغروية هى التى تكسبها الشحنة الكهربية المتماثلة .



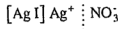
شكل (10 - 6) : طبيعة الامتزاز .

وتعتمد طبيعة هذه الشحنة على نوع الزيادة من الإلكترونات الموجود في المحلول؛ فيؤيد الفضة المحضر بإضافة نترات الفضة إلى زيادة من يويد البوتاسيوم، يحدث على سطح دقائقه امتزاز لأيونات اليويد، ويصبح سالب الشحنة، وحيث إن المحلول الغروي كوحدة يجب أن يكون متعادلاً من الوجهة الكهربائية، فإن أيون البوتاسيوم الموجب يكيف نفسه في المحلول في مواجهة الأيون السالب، الذي أمتز على السطح فيصبح وسط الانتشار موجب الشحنة، وتصبح الصورة النهائية للمحلول الغروي، كما في الشكل (10 - 7)، ويمكن تمثيل الدقيقة الغروية في هذه الحالة كما يلي:



شكل (10 - 7) : غروي سالب .

أما إذا حضر يويد الفضة بإضافة يويد البوتاسيوم إلى زيادة من نترات الفضة فإن دقائقه الناتجة تكون موجبة الشحنة لامتزاز أيونات الفضة على السطح، ويكون المحلول سالب الشحنة، وتصبح الصورة النهائية للمحلول الغروي، كما في الشكل (10 - 8)، ويمكن تمثيل الدقيقة في هذه الحالة هكذا



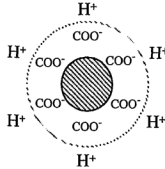




شكل (10 - 8) : غروى موجب .

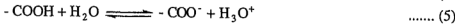
ويسمى التركيب الكهربى حول الدقيقة بطبقة هلمهولتز الثنائية ، ويتضح مما سبق أن زيادة بسيطة من الإلكتروليت لازمة للحصول على محلول غروى ثابت ، فلو كانت كميات يوديد البوتاسيوم ونترات الفضة متكافئة ، لترسب أو تجلط الغروى الناتج بسرعة ؛ نتيجة لعدم وجود شحنة عليه .

**ثانياً : تفكك المجموعات الحمضية أو القاعدية الموجودة على السطح :**  
قد يكون مصدر الشحنة الموجودة على الدقيقة الغروية هو تفكك أو تأين المجموعات الحمضية أو القاعدية الموجودة على السطح ؛ فإذا اعتبرنا جسماً صلباً يحتوى سطحه على مجموعات حمضية هي (COOH) ، كما هو واضح فى الشكل رقم (10 - 9) .



شكل (10 - 9) :

فإنه عند وضع هذا الجسم فى الماء ، يصبح الجسم الصلب سالب الشحنة ، ولكن أيون الهيدروجين لا يبتعد كثيراً عن الجسم الصلب ، بل ويبقى قريباً منه ؛ نظراً للتجاذب الإلكترستاتيكي بينه وبين المجموعة (COO-) الموجودة على السطح . وبذلك تتكون طبقة هلمهولتز الثنائية ، وتصبح الدقيقة الغروية سالبة الشحنة ، ووسط الانتشار موجب الشحنة طبقاً للمعادلة التالية :



أما إذا كان الجسم الصلب يحتوى على مجموعات قاعدية مثل (NH<sub>2</sub>-) ، فإنها تتفاعل مع الماء طبقاً للمعادلة :



أى إنها تنتزع أيون الهيدروجين من الماء ، وتصبح دقيقة لغروى ، موجبة الشحنة ووسط الانتشار سالبة الشحنة ، ودقائق البروتين يحتوى سطحها على المجموعتين المذكورتين معاً . فإذا كان المحلول حمضياً؛ أى إن الرقم الهيدروجينى .. صغيراً ، فإن التآين طبقاً للمعادلة (5) يقل ، أما التآين طبقاً للمعادلة (6) فإنه يزداد (تأثير الأيون المشترك) ، وتصبح دقيقة البروتين موجبة الشحنة .

أما إذا كان المحلول قاعدياً ؛ أى إن الرقم الهيدروجينى عالٍ ، فإنه يحدث العكس وتصبح دقيقة البروتين سالبة الشحنة ، وعند رقم هيدروجينى معين يكون التآين طبقاً للمعادلتين (5) ، (6) متواجداً ، وتصبح الدقيقة الغروية غير مشحونة ، وتسمى هذه النقطة نقطة التعادل الكهربى isoelectric point .

### ثبات المحاليل الغروية وتجلطها

المحلول الغروى الثابت هو الذى يبقى حجم دقائقه فى النطاق الغروى أطول مدة ممكنة ، أما الغروى غير الثابت ؛ فهو الذى تتجمع دقائقه فى وقت قصير إلى دقائق أكبر تخرجه من نطاق الغرويات إلى نطاق الملقات الخشنة . ويرجع ثبات المحاليل الغروية الليوفوبية إلى وجود الشحنة الكهربائية المتماثلة حول دقائقها؛ مما يؤدى إلى تناثرها ووجود كل منها على حدة . أما الغرويات الليوفيلية – فإنه بالإضافة إلى شحنتها – تحاط الدقيقة نفسها بطبقة من المذيب ، تقوم كمائل كبير يمنع ارتباطها ببعضها البعض ، ويجعلها أكثر ثباتاً من الغرويات الليوفوبية .

ويمكن للغرويات الليوفوبية أن تتجلط بفقدانها للشحنة التى تحملها ، وذلك بإضافة زيادة من المحاليل الإلكتروليتية إليها . فعلى الرغم من وجود الإلكتروليتات بكميات صغيرة لازمة للحصول على دقائق غروية مشحونة (أى ثابتة) ، إلا أن وجودها بكميات كبيرة يؤدى إلى تعادل شحنة الدقائق بواسطة الأيونات المخالفة لها فى الشحنة، وقد توصل هاردى وشولز إلى أن الأيون الفعال فى ترسيب أو تجلط الغرويات هو الأيون ذو الشحنة المخالفة لشحنة الدقيقة الغروية ، كما أن الأيونات متعددة التكافؤ أكثر أثراً فى تجلط الغرويات من الأيونات أحادية الشحنة .

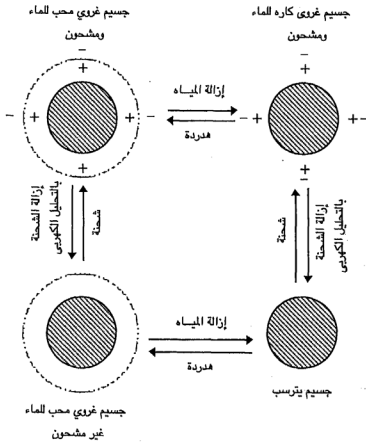
ومن الأمثلة المعروفة ، استخدام الشب أو كلوريد الحديدك لإيقاف النزيف ؛ فالدم غروى سالبة الشحنة ، وأيون الألمنيوم ، وكذا أيونات الحديدك الموجودة موجبة، فهى مجلطة قوية للدم .

ومن الممكن ترسيب أى محلول غروى بأن يضاف إليه محلول غروى آخر مخالف له فى الشحنة ، كما يحدث عند إضافة غروى كبريتيد الزنكخز السالب إلى غروى هيدروكسيد الحديدك الموجب ، أو عند خلط نوعين مختلفين من أحبار الكتابة وهى هيدروكسيلية .

أما تجلط الغرويات الليوفيلية ، فيستلزم التخلص من شحنتها ومن طبقة السائل الملصقة بها ؛ إذ إن إزالة الشحنة فقط لا تؤدى إلى تجلط الغروى الليوفيلى ، وذلك واضح فى حالة البروتينات عند نقطة التعادل الكهربى ؛ إذ إنها تبقى فى حالتها الغروية ، على الرغم من عدم وجود شحنة كهربية عليها . وترسيب الغروى الليوفيلى ، تضاف كميات كبيرة من الإلكتروليت (أكبر من تلك اللازمة لترسيب الغروى الليوفوبى) ،

ويكون لأيونات الالكتروليت عندئذ فعل مزدوج ؛ إذ إنها نتيجة ميلها للتهدد ، تنتزع الماء من حول الدقيقة الغروية ، ثم ترسبها بعد ذلك .

ومن الممكن أن يتم الترسيب على خطوتين بأن يضاف إليها أولاً مذيب عضوى تام الذوبان فى الماء مثل الكحول ؛ حيث ينتزع الكحول الماء الملاصق للدقائق الغروية ويتركها مكشوفة شبيهة بغروى ليوفوبى مشحون ، وهذه يمكن ترسيبها بإزالة شحنتها عن طريق إضافة كمية من الإلكتروليت إليها ، ويبين الشكل (10-10) الظروف التى يجب توفيرها لترسيب الغرويات الليوفيلية والليوفوبية .



شكل (10-10) : الظروف التى يجب توفيرها لترسيب الغرويات .

وقد استغل ثبات الغرويات الليوفيلية الكبير لحفظ الغرويات الليوفوبية بأن تضاف إليها كمية من غروى ليوفيلى ، تحيط بدقائقها بسياج يحفظها من التجلط السريع ، ويسمى الغروى الليوفيلى المستخدم فى هذه الحالة بالغروى الحافظ Protective Colloid .

وهذا التأثير الحافظ يعبر عنه كمياً بعدد الذهب (Gold number)، ويعرف عدد الذهب بأنه كمية الغروى الحافظ، التي لو أضيفت إلى كمية معلومة من محلول غروى من الذهب، فإنها تحفظه من التجلط.

### الضغط الأسموزي :

يتناسب الضغط الأسموزي للمحاليل الغروية تناسباً طردياً مع عدد جسيمات المادة الغروية فى وحدة الحجم؛ وحيث إن حجم وكتلة الجسيمات الغروية يفوقان بكثير حجم وكتلة الجزيئات العادية، فإنه من الطبيعى أن يفوق عدد جزيئات المادة المذابة فى محلول مشتمت جزيئى تركيزه 1% مثلاً بعدد مناظر من المرات عدد جسيمات المادة الغروية الموجودة فى حجم مماثل من محلول غروى تركيزه 1%؛ ولهذا فإن الضغط الأسموزي فى المحاليل الغروية أقل بكثير من الضغط الأسموزي فى المحاليل الحقيقية؛ فالضغط الأسموزي لمحلول من السكر تركيزه 1% (الوزن الجزيئى للسكر  $M = 34$ ) عند درجة الغرفة، هو 0.725 جو أى 743 سم من عمود مائى، فى حين نرى الجيلاتين الذى يساوى وزنه الجزيئى حوالى 20000؛ أى أكبر من وزن السكر بستين مرة، ويعطى ضغطاً أسموزياً قدره 10 سم عمود مائى، عند تركيز 1%.

وسنرى تبايناً أكثر عجباً فى قيمة الضغط الأسموزي، إذا حسبناه استناداً إلى النظرية الحركية الجزيئية، ماذا يجب أن يساوى الضغط الأسموزي لمادة صول كصول ثانى كبريتيد الزرنيخوز مثلاً؟ فإذا اعتبرنا أن قطر الجسيمات يساوى  $200\text{\AA}$ ، فإن الحساب لمحلول تركيزه 1% عند درجة الغرفة يؤدى فى هذه الحالة إلى القيمة  $0.035\text{ cm}$  من عمود مائى أى  $0.026\text{ cm}$  من عمود الزئبق. ومن الصعب جداً قياس مثل هذه القيم الصغيرة بالتجربة؛ خاصة وأن تأثير حتى الشوائب القليلة جداً فى المواد المذابة قد يعطى هذه القيمة.

وعموماً، فإن الخواص التجمعية، مثل: الانخفاض فى الضغط البخارى، والارتفاع فى نقطة الغليان، والانخفاض فى نقطة التجمد، لا تتغير كثيراً فى حالة المحاليل الغروية.

### المستحلبات :

فى دراستنا للمحاليل الغروية السابقة، اقتصرنا على نظام واحد هو الجسم الصلب فى سائل. وسنتكلم الآن عن نظام آخر، هو سائل فى سائل.

تتكون المستحلبات من نقاط صغيرة من سائل متناثرة داخل سائل آخر لا يمتزج بالسائل الأول. وفى أغلب الأحيان، إذا كانت درجة تركيز السائل أكثر من 1%، فإن المستحلب لا يكون ثابتاً فتلتصق النقاط الصغيرة لتكون نقاطاً كبيرة، وهذه تتجمع إلى أكبر منها حتى ينفصل المستحلب إلى طبقتين. وللحصول على مستحلب ثابت، لابد من وجود جسم ثالث يكون غشياً حول النقاط الصغيرة، فيمنع التصاقها مع بعضها ببعض، وهذا الجسم الثالث هو عامل الاستحلاب. وفى أغلب المستحلبات، يكون قطر النقاط الصغيرة أكبر من  $10^{-5}$  سم، والذى يعتبر الحد الأعلى للمحلول الغروى. وعلى الرغم من ذلك، فإن

المستحلبات يمكن اعتبارها من المحاليل الغروية ؛ لأن عامل الاستحلاب إما أن يكون مادة غروية أو مادة لها صفات غروية .

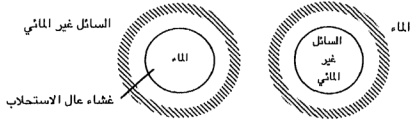
ومن تعريف المستحلب يمكن القول ، بأن هناك نوعين من المستحلبات ، هما : الماء منتشر في سائل غير مائي ، وسائل غير مائي منتشر في الماء .

وتحضر المستحلبات بطريقتين : الطريقة الأمريكية ، وفيها يتشرب عامل الاستحلاب بالماء ، ثم يمزج بالوسائل غير المائي . أما في الطريقة الأوروبية . وعلى سبيل المثال ، يطحن الصمغ الصلب مع السائل غير المائي ، ثم يضاف الماء بالطريقة التي تكفي لعمل المستحلب دفعة واحدة . والحصول على صنف منتشر - ذي دقائق صغيرة - في الصنف الآخر ، ينقل الخليط إلى زجاجة بصفة غير منتظمة ، مع الرج المستمر ؛ مما يسبب تفتت الوسط المنتشر إلى نقاط صغيرة ، تعوق حركة عملية الاستحلاب .

وعلى ذلك فإن عامل الاستحلاب الذي يدخل في تكوين المستحلب الثابت من السائل غير المائي في الماء قد ينجح أو يفشل في تكوين مستحلب ثابت من الماء في سائل غير مائي ؛ فمثلاً نجد أن الصابون القلوي (صوديومي) يكون مستحلباً ثابتاً من السائل غير المائي في الماء ، ولكن لا يكون مستحلباً مائياً في سائل غير مائي ، بينما الصابون الأرضي (كالمسيوي) يكون مستحلباً ثابتاً من الماء في سائل غير مائي ، ومستحلباً غير ثابت من سائل غير مائي في الماء .

### نظرية الاستحلاب : «نظرية التوتر المزدوج للسطح الداخلي»

افترض كونيك ودونان أن عامل الاستحلاب يخفف التوتر السطحي الداخلي بين السائلين ، عن طريق تركيزه عند السطح . وقد طور بانكروفت هذا الرأي لتفسير تكوين نوعين من المستحلبات . فطبقاً لنظرية التوتر المزدوج للسطح الداخلي ، يكون عامل الاستحلاب غشاءً يبلغ سمكه 3 جزيئات على الأقل : جزئ مائي ، وجزئ من عامل الاستحلاب ، وجزئ من سائل غير مائي . ولهذا الغشاء سطحان : واحد ناحية الماء ، والثاني ناحية السائل الآخر . فإذا كان التوتر السطحي عند خط الانفصال بين الماء وعامل الاستحلاب أقل منه عند خط الانفصال بين السائل غير المائي وعامل الاستحلاب.. فإن الغشاء ينحني بحيث يكون محدباً ناحية الماء ، ويتكون المستحلب من السائل غير المائي في الماء . وعلى العكس إذا كان التوتر السطحي عند خط الانفصال بين الماء وعامل الاستحلاب أكبر منه عند خط الانفصال بين السائل غير المائي وعامل الاستحلاب ، فإن الغشاء يكون مقعراً ناحية الماء ، ويتكون المستحلب من الماء في السائل غير المائي ، كما هو موضح في الشكل (10 - 11) .



شكل (10 - 11) : تكون مستحلب سائل غير مائي في الماء ،

ومستحلب الماء في سائل غير مائي .

#### أمثلة على المستحلبات :

- (1) اللبن مستحلب من دهن الزبد في الماء ، ويقوم الكازيين بدور عامل الاستحلاب ، فعندما يتخمر اللبن يتخلف حامض اللبنيك الذي يجلط الكازيين ، ويتجمع دهن الزبد في كتل كبيرة .
- (2) أغلب المواد المطهرة يتكون من الكريزول المستحلب في الماء ، بإضافة نسبة معينة من الصابون كعامل استحلاب .

### أسئلة ومسائل عامة

- 1 - اشرح الطرق المستخدمة لتحضير المحاليل الغروية .  
وضع ذلك بالأمثلة .
- 2 - وضع طريقة حفظ المحاليل الغروية في حالة ثبات .  
ثم اذكر طريقة تجلط هذه الغرويات .
- 3 - ما الصفات المميزة للغرويات ؟
- 4 - اشرح الطرق المستخدمة في تحضير الأنظمة الغروية بطريقة التفتت .
- 5 - ما المقصود بالغرويات الليوفوبية والغرويات الليوفيلية ؟
- 6 - وضع طرق تنقية الغرويات .
- 7 - اذكر النظريات التي تفسر أصل الشحنة الكهربائية على الدقائق الغروية .
- 8 - اشرح ما المقصود بجهد زيتا ، وما دورها في تأثير الدقائق الغروية بالمجال الكهربى .
- 9 - تكلم عن ظاهرة الإلكتروفريسيز ، والإلكتروأسموزيس ،
- 10 - فسر ظاهرة تبدال الدقائق الغروية ، ثم اشرح كيفية تعيين قطر الدقائق الغروية ، باستخدام طريقة الحد الأدنى لشدة الضوء المشتت .
- 11 - باستخدام طريقة الضوء النافذ ، وضع كيف يمكن حساب نصف قطر الدقيقة ، ثم حجم الدقيقة .
- 12 - عرف : معامل انتشار الغروى ، ثم اذكر معادلة تستخدم لحساب فرض أفوجادور ، ومعلومية نصف قطر الدقيقة .
- 13 - اكتب معادلة تبين سرعة ترسيب الدقائق الغروية تحت تأثير الجاذبية .
- 14 - عرف الحركية الإلكتروفورية - نقطة التعادل الكهربى - الخواص التجمعية للمحاليل الغروية .
- 15 - اذكر العوامل التى تؤثر على تشتت الضوء المار فى المحلول الغروى .
- 16 - ما المقصود بالغرويات الواقية ؟ وضع بالأمثلة .
- 17 - ما الظروف المناسبة لترسيب الغروى الليوفيلى ؟
- 18 - ما أنواع المستحلبات ؟ وكيف يمكن التمييز بين نوعى المستحلب المتكون ؟
- 19 - كيف يمكن تكسير المستحلب ؟ وهل يوجد للمستحلبات تأثير تبدال والحركة البراونية الموجودة فى الأنواع الأخرى من الغروانيات .
- 20 - اكتب عن تحضير المحاليل الغروية بطريقة التكثيف .  
وضع اجابتك بالأمثلة .
- 21 - ما المقصود بالبيتنة ؟ اذكر أمثلة على ذلك .
- 22 - تكلم عن قاعدة شوان وهاردى . ما القدرة على التجلط ؟





## الفصل الحادى عشر

### الاتزان الصنفى وقاعدة الصنف

---

- ◆ قاعدة الصنف.
- ◆ تعريف بالرموز المستخدمة فى قاعدة الصنف :
- ◆ \* المكون.
- ◆ \* درجات الطلاقة (الحرية).
- ◆ تطبيقات على قاعدة الصنف.
- ◆ النظام أحادى المكون.
- ◆ نظام الماء.
- ◆ تأثير تغيير عوامل الضغط والحرارة على النظام المتزن.
- ◆ نظام الكبريت.
- ◆ الاتزان غير المستقرة.
- ◆ أنظمة ثنائية المكون.
- ◆ منحنيات التصلب والسيولة.
- ◆ طريقة باتنسن لإزالة الفضة من الرصاص.
- ◆ أنظمة أيوتكتية بسيطة تشتمل على الملح والماء.
- ◆ المخاليط المبردة.



### قاعدة الصنف :

قاعدة الصنف هى تعميم يستخدم لشرح الانتران الحادث بين الأنظمة غير المتجانسة . وقد قام باشتقاق هذه القاعدة العالم ويلارد جيبس فى عام 1876م ، والتعبير الرياضى لها هو :

$$F = C - P + 2 \quad (1) \dots\dots$$

حيث F ترمز لعدد درجات الطلاقة ، P = عدد الأصناف المتزنة ، C = عدد المكونات الموجودة فى النظام . وهذه القاعدة يمكن تطبيقها على الانترانات كالتى تحدث بين أصناف تتأثر بعوامل الضغط والحرارة والتركيز ، ولا تكون تحت تأثير قوى أخرى، مثل : الجاذبية الكهربية أو المغناطيسية . وإذا طبقت هذه القاعدة بطريقة صحيحة ، فمن الممكن أن تؤدى إلى نتائج جيدة .

### تعريف بالرموز المستخدمة فى قاعدة الصنف :

#### الصنف (P Phase) :

هو أى جزء محدد ومتجانس من النظام ، والمفصول عن الأجزاء الأخرى لهذا النظام بحدود سطحية فاصلة ؛ فنجد أن النظام المحتوى على أصناف : الثلج والماء السائل وبخار الماء فى حالة انتران معاً ، يحتوى على ثلاثة أصناف منفصلة عن بعضها البعض بحدود واضحة ، فالثلج هو تركيب للورى يشتمل على صنف محدد ومفصول بأسطح انفصال واضحة ومحددة عن الصنفين الباقيين . وعموماً .. فإن أى صنف صلب متواجد فى أى نظام يمكن اعتباره صنفاً منفرداً (فيما عدا المحاليل الصلبة المتجانسة) ، والتي تشتمل على صنف واحد ، بغض النظر عن عدد المركبات الكيميائية التى تتألف منها .

على سبيل المثال: ملح بوهلر (كبريتات الحديدوز والأمونيوم المائية)  $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ، يتألف من بللورات صلبة عبارة عن صنف واحد ، بغض النظر عن احتوائها على ثلاثة مركبات كيميائية مختلفة (كبريتات الحديدوز - كبريتات الأمونيوم - الماء) . وينطبق هذا الكلام على محاليل السوائل مثل (الماء والبنزين) ؛ فإذا وجد سائلان تماماً الامتزاج (الماء - الكحول الإيثيلى) يكونان طبقة واحدة، فإنها تشتمل على صنف واحد . ولكن إذا كان السائلان عديمى الامتزاج مثل (الماء والبنزين) فإنهما يكونان طبقتين منفصلتين ، ويشتمل هذا النظام على صنفين منفصلين عن بعضهما بسطوح محددة وفاصلة ، وبالمثل إذا خلطت ثلاثة سوائل عديمة الامتزاج مع بعضها .. فإنها تعطى ثلاثة أصناف ، وتشتمل الأنظمة الغازية عموماً على صنف واحد ، بغض النظر عن عدد الغازات التى يحتويها النظام ؛ لأن الغازات تكون دائماً متمزجة مع بعضها ، وليست بينها سطوح فاصلة ومحددة .

#### المكون (C Component) :

عدد المكونات للنظام المتزن هو أقل عدد من المركبات المتغيرة ، والتى ترتبط ببعضها ، وعن طريقها يمكن التعبير عن تركيب الصنف إما بطريقة مباشرة أو عن طريق تكوين معادلة كيميائية ؛ فنظام الماء يشتمل على ثلاثة أصناف (الثلج - الماء السائل - بخار الماء) ، وتركيب كل صنف من هذه الأصناف الثلاثة يعبر عنه

يمكن الماء  $H_2O$  ، وعليه يكون نظام الماء أحادى المكون . ويعتبر نظام الكبريت أحادى المكون، على الرغم من تواجده فى أشكال مختلفة (الكبريت المعينى - الكبريت المنشورى- سائل الكبريت - بخار الكبريت) ، وكل منها يعبر عنه بمكون واحد فقط ، وهو الكبريت (S) . ونظام حمض الخليك الذى يشتمل على جزئيات ثنائية فى الحالة الصلبة يختلف عنها فى الحالة السائلة أو الغازية ، ولكن يعبر عن تركيب كل صنف من أصناف الحمض الثلاثة بـ حمض الخليك  $CH_3COOH$  ؛ أى إنه نظام وحيد المكون .

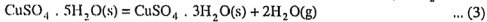
فإذا أخذنا فى الاعتبار نظاماً ممثلاً بالاتزان التالى :



ففى هذا النظام توجد ثلاثة أصناف ، وهى : كربونات الكالسيوم الصلب وأكسيد الكالسيوم الصلب وثانى أكسيد الكربون الغازى . ويعتبر هذا النظام ثنائى المكون (أكسيد الكالسيوم وثانى أكسيد الكربون) ؛ حيث يمكن التعبير عن تراكيب الأصناف المختلفة لهذا النظام بالتالى :



فتراكيب الأصناف الثلاثة يمكن التعبير عنها بدرجة متساوية ، وبذا يكون أقل عدد من المركبات تعبر عن تركيب كل صنف هو 2 ، وبذا فإن النظام يكون ثنائى المكون. وبالطريقة نفسها يمكن اعتبار انحلال الكربونات أو الأكاسيد أو أى مركب مشابه نظاماً ذا مكونين ، والوضع نفسه بالنسبة للأملاح المائية المتزنة ، مثل :  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  .



حيث إن أبسط المكونات هى  $H_2O$  ,  $CuSO_4$  .

### درجات الطلاقة (الحرية) : (F) Degrees of Freedom

وتعرف بالمتغيرات التى يقع النظام تحت تأثيرها ، وهى عدد العوامل المتغيرة، مثل : الحرارة و الضغط والتركيـز ، التى لابد من تحديدها لكى تتمكن من وصف أى نظام وصفا كاملاً .

فلنأخذ على سبيل المثال نظام الماء ، ولنأخذ صنفاً واحداً وليكن الصنف الغازى فى هذا النظام ؛ لكى يحدد حالة النظام بدرجة كافية ، لابد من معرفة الضغط ودرجة الحرارة ، وبذا يكون النظام له درجتا طلاقة ( $F = 2$ ) ويسمى ثنائى المتغير . وعند وجود صنفين فى حالة اتزان مع بعضهما البعض ، فإنه يلزم لتحديد حالة النظام معرفة درجة الحرارة أو الضغط ، وبذا فإنه يكون للنظام حينئذ درجة طلاقة واحدة ( $F = 1$ ) ويقال إنه أحادى المتغير . أما إذا كان النظام يحوى ثلاثة أصناف متزنة ، ويبدو ذلك فى نظام الماء عندما يوجد الماء الثلج والسائل وبخار الماء فى حالة اتزان ، وتسمى النقطة الممثلة للثلاثة أصناف النقطة الثلاثية ، فلا تكون للنظام درجة طلاقة آنذاك ( $F = 0$ ) ، والسبب فى ذلك هو أن هذا النوع من الاتزان لابد أن يكون عند ضغط ودرجة حرارة محددتين ومعروفين ، ويكون هذا النوع من الأنظمة عديم المتغير .

### تطبيقات علي قاعدة الصنف

#### أولاً النظام أحادى المكون : One Component System

فى النظام أحادى المكون تكون  $C = 1$  ، وعليه فتتبع لقاعدة الصنف

$$F = 1 - P + 2 \quad \dots (4)$$

$$= 3 - P$$

وحيث إن أقل عدد من الأصناف لأى نظام هو واحد .. فإنه تبعاً للمعادلة (1) يكون أقصى قيمة لدرجات الطلاقة لنظام أحادى المكون ، هو 2 كما هو واضح من العلاقة  $F = 3 - 1 = 2$  .  
وبذلك فإنه لى يتحدد نظام أحادى المكون ، يجب معرفة متغيرين ، وهما : درجة الحرارة والضغط .  
وفى الأنظمة أحادية المكون لا يمكن أخذ عامل التركيب فى الاعتبار ؛ لأن تركيب النظام يكون ثابتاً باستمرار .  
وإذا وجد صنفان فى حالة انتران ، فمن المعادلة (1) فإن  $F = 1$  أى إنه نظام أحادى المتغير ، وأحد المتغيرين (الضغط أو الحرارة) يكفى لتحديد وضع النظام . أما إذا كانت هناك ثلاثة أصناف متزنة ، فإنه تبعاً للمعادلة (1) فإن  $F = 0$  ، ويقال إن النظام عديم المتغير . وعليه فإن أقصى عدد للأصناف المتواجدة مع بعضها فى نظام أحادى المكون هو 3 ، وهذه الحقائق توصلنا إليها بتطبيق قاعدة الصنف ، والتي يمكن تمثيلها بأخذ الحرارة والضغط فى الاعتبار فى الرسم البيانى .

#### نظام الماء : Water system

يمكن للماء أن يتواجد فى ثلاث حالات ، هى : الثلج (صلب) - الماء السائل (سائل) - بخار الماء (غاز) . وهذه الحالات الثلاثة تكون الانترانات التالية :

- انتران بين ثلاثة أصناف : صلب - سائل - بخار .

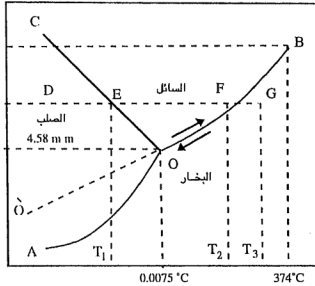
- انتران بين صنفين : صلب - سائل ، صلب - بخار الماء ، سائل - بخار الماء .

ويطبق قاعدة الصنف على هذه الانترانات ، فإنه توجد ثلاث مساحات تمثل كل منها صنفًا واحدًا ، ولكل منها درجتا طلاقة ، وثلاثة خطوط ، كل خط يمثل حالة بين صنفين ، وهى أحادية المتغير (لها درجة طلاقة واحدة) ، ونقطة ثلاثية ممثلة لثلاث أصناف وهى عديمة المتغير (درجة الطلاقة = صفر) ، ويكون الرسم للانترانات الحادثة فى نظام الماء ، كما هو موضح فى الشكل (11 - 1) .

#### وصف الرسم :

يحتوى الرسم على ثلاثة منحنيات OA ، OB ، OC ، يمثل كل منحنى حالة انتران بين صنفين ، ويطول المنحنى فإن النظام يكون ثنائى المتغير ( $F = 2$ ) ، وهذه المنحنيات تقسم الشكل البيانى إلى ثلاث مساحات أو ثلاث مناطق ، وهى AOC - BOC - AOB ، والتي تمثل تواجد الأصناف التالية : البخار ، السائل والصلب على الترتيب . وخلال المساحات الممثلة لصنف واحد .. فإن النظام يكون ثنائى المتغير . والنقطة (0) هى النقطة الثلاثية التى تلتقى عندها المنحنيات الثلاثة ، وتتواجد عندها الثلاث أصناف فى حالة

اتزان . والنظام عند هذه النقطة يكون عديم المتغير ( $F = 0$ ) .



شكل (11 - 1) : رسم بياني يوضح الاتزان في نظام الماء .

تشتمل دراسة مخطط الاتزان على شرح المنحنيات والمساحات التي بينها والنقاط ، ويتم هذا على

النحو التالى :

#### (1) المنحنى OA :

هذا المنحنى يفصل بين منطقتى الصلب والبخار ، ويسمى منحنى الضغط البخارى أو منحنى التسامى للثلج ؛ لأنه يعطى قيم الضغط البخارى للثلج الموجود فى حالة اتزان مع بخار الماء ، عند مختلف درجات الحرارة . والمنحنى يبدأ من النقطة (O) وهى نقطة التجمد للماء ويمتد إلى أن يصل إلى درجة الصفر المطلق ( $-273^{\circ}\text{C}$ ) . وكما هو واضح من الشكل ، توجد درجة حرارة واحدة مقابل الضغط والعكس صحيح، وعندها يكون الصنفان فى حالة اتزان . وبهذا تكون درجات الطلاقة = 1 ؛ أى إن النظام أحادى المتغير ، وذلك عند تطبيق قاعدة الصنف :

$$F = C - P + 2 \quad \dots\dots (5)$$

$$F = 1 - 2 + 2 = 1 \quad \dots\dots (6)$$

#### (2) المنحنى OB :

هذا المنحنى يفصل بين منطقتى السائل والبخار ، ويسمى منحنى الضغط البخارى أو منخفض التبخير لسائل الماء المتزن مع بخاره عند مختلف درجات الحرارة . وهذا المنحنى يبدأ أيضاً من (O) ويمتد

حتى درجة الحرارة الحرجة (الدرجة التي فوقها لا يمكن أن يتواجد السائل) ، وهذه الدرجة الحرجة هي  $374^{\circ}\text{C}$  والضغط المقابل لها هو 220 جو .  
ويتضح كذلك أنه يوجد لكل درجة حرارة ضغط واحد فقط والعكس صحيح ، وعلى ذلك فإن درجات الطاقة = 1 .

### (3) المنحنى OC :

هذا المنحنى يفصل بين منطقة الصلب ومنطقة السائل ، ويسمى منحنى نقطة التجمد أو منحنى انصهار الثلج ؛ لأنه يوضح كيفية تغير درجة تجمد الماء أو درجة انصهار الثلج مع الضغط ، بطريقة تبين أن الصنفين (الصلب والسائل) في حالة اتزان. وهذا المنحنى يبدأ من النقطة (0) ويمتد حتى القيم العالية للضغط ، وفي هذه الحالة ، فإن عدد درجات الطاقة = 1 ؛ أى لا توجد إلا درجة حرارة واحدة مقابلة لقيمة واحدة للضغط والعكس صحيح . وعلى طول الخط OC يوجد كل من الصلب والسائل في حالة اتزان مع بعضهما البعض . ويتضح من الشكل البياني أن المنحنى OC يميل ناحية اليسار ؛ أى ناحية محور الضغط ، وهذا يدل على أن نقطة انصهار الثلج تقل بزيادة الضغط ، أو أن الثلج ينصهر بنقصان في الحجم ، وهذا يتماشى مع قاعدة لوتشاتيليه .

### (4) المنحنى غير المستقر $00^{-}$ :

إذا تم تبريد الماء بعناية دقيقة وبدرجة كبيرة (فوق تبريد) عند درجة حرارة أقل من النقطة (0) ، فإن المنحنى  $00^{-}$  سوف يظهر وهو امتداد طبيعي للمنحنى BO (فوق التبريد معناه تبريد السائل لدرجة أقل من نقطة تجمده دون انفصال الصنف الصلب) . والأصناف على جانبي الخط  $00^{-}$  هي الماء السائل فوق المبرد والبخار ، وهما موجودان في حالة اتزان غير مستقر ؛ لذلك فإن المنحنى موضع بنقاط . والسائل فوق المبرد هو سائل غير مستقر عند هذه الدرجة من الحرارة بالنسبة للثلج .

وعليه .. فإنه إذا تم إحداث أى خلل في الاتزان القائم ، عن طريق إضافة قطعة صغيرة من الثلج ، فإن الماء السائل فوق مبرد هذا يتحول، وفي الحال إلى ثلج (حالة استقرار). ومن الملاحظ أن المنحنى  $00^{-}$  يقع أعلى المنحنى OA، والذي يعنى أن الضغط البخارى لسائل الماء فوق مبرد أعلى من الضغط البخارى للثلج. ويتطبيق قاعدة الصنف، يكون عدد درجات الحرية خلال هذه المنحنى غير المستقر = 1 .

### (5) المناطق :

ينقسم الشكل البياني السابق إلى ثلاث مناطق محدودة ، وهى على التوالى: AOC ، AOB ، BOC ، وهى توضح مناطق الثلج والبخار والسائل ، وفى كل منطقة من هذه المناطق فإن النظام يكون ثنائى التغير ، وهذا يعنى أنه لتحديد أى نقطة داخل هذه المساحات .. فلا بد من معرفة كل من درجة الحرارة والضغط . وهذا يتضح من تطبيق قاعدة الصنف .

$$F = C - P + 2 \\ = 1 - 1 + 2 = 2$$

.... (7)

### (6) النقطة (O) :

يتضح من الشكل البياني أن الثلاثة منحنيات OA , OB , OC كلها تتلاقى فى نقطة واحدة وهى نقطة (O) وتسمى بالنقطة الثلاثية ، وهى النقطة التى يتواجد عندها كل من الثلج والماء السائل والبخار فى حالة اتزان ، ويكون ذلك عند درجة حرارة °0.0075 م ، وضغط قدره 4.58 ملم زئبق . ويتضح أن الأصناف الثلاثة تكون فى حالة اتزان ، عند ظروف ثابتة من درجة الحرارة والضغط .

وإذا حدث تغير طفيف فى أحد هذين العاملين ، فإن الاتزان بين الأصناف الثلاثة يختل .  
وعليه .. فإن النظام الممثل بهذه النقطة (O) عديم المتغير ، وتكون درجة الطلاقة= صفر وذلك تماشياً مع قاعدة الصنف : ففى هذه الحالة فإن  $P = 3$  .

$$\therefore F = 1 - 3 + 2 = 0$$

ويذا فإن (8).....

ويمكن إجمال الخصائص العامة لنظام الماء المتزن فى الجدول رقم (11 - 1) .

جدول رقم (11 - 1) : الخصائص العامة لنظام الماء المتزن .

المنحى / المنطقة / النقطة	الاسم	الأصناف للعتزن	عدد درجات الطلاقة
المنحى OA	منحى الضغط البخارى أو منحى التسامى للثلج	صلب - بخار	1
المنحى OB	منحى التبخير لسائل الماء	سائل - بخار	1
المنحى OC	منحى الإسالة	صلب - سائل	1
المنحى OO	منحى التبخير لسائل الماء غير المستقر	سائل - بخار	1
المنطقة AOO	—	الصلب	2
المنطقة AOB	—	البخار	2
المنطقة BOC	—	السائل	2
النقطة (O)	النقطة الثلاثية	صلب - سائل - بخار	0

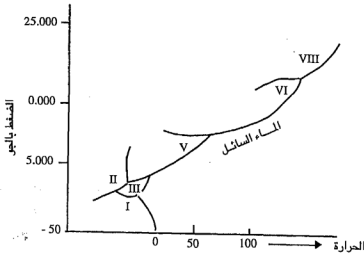
### تأثير عوامل الضغط والحرارة على النظام المتزن :

إذا أردنا فهم سلوك النظام المتزن عند حدوث تغير فى أحد العوامل التى يخضع لها النظام ، فلنفرض مثلاً أننا نريد معرفة سلوك النظام عند تسخين صنف الثلج عند ضغط ثابت قدره  $1 \text{ جو}$  ، وعند درجة حرارة تقل عن  $T_1$  وممثلة بالنقطة D فى الشكل (11 - 1) وحتى درجة الحرارة  $T_3$  المسئلة بالنقطة



G : فعند رفع درجة الحرارة ببطء تحت ضغط ثابت .. فإن النظام سيمر عبر الخط DE . وعند الوصول إلى نقطة E ، يبدأ الثلج في الانصهار ، وتبقى درجة الحرارة ثابتة إلى تمام انصهار الثلج كاملاً . وخلال عملية الانصهار فإن النظام يكون ثنائى التغير ؛ لأنه يحتوى على صنفين (صلب وسائل) فى حالة أتزان . وعند تمام الانصهار ؛ أى رفع درجة الحرارة سيمكن النظام من المرور عبر الخط EF فى منطقة السائل بين النقطة E ، F والتغير الحادث هو مجرد رفع درجة حرارة السائل . وعند الوصول إلى نقطة F سيبدأ السائل فى الغليان ، وستبقى درجة الحرارة ثابتة إلى تمام عملية التبخير . وعندما يتحول السائل إلى بخار ، فإن النظام سيمر عبر الخط FG مع الزيادة فى درجة الحرارة فى منطقة البخار . وزيادة درجة الحرارة سيؤدى إلى زيادة حرارة البخار إلى أن تصل إلى نقطة G . وبالطريقة نفسها ، يمكن تتبع التغيرات فى الأتزان المصاحبة للتغير فى عامل الضغط عند ثبوت درجة الحرارة أو بتغير كل من الضغط ودرجة الحرارة . وإذا درس نظام الماء عند ضغوط عالية .. فإنه يمكن الحصول على عديد من الأشكال للثلج الناتج ، بجانب الثلج العادى . وتختلف الأشكال المتكونة عن الشكل العادى فى الكثافة والتركيب البلورى والخواص الفيزيائية الأخرى .

ويتضح منحنيات الأتزان للنظام عند ظروف من الضغط العالى من الشكل (11 - 2) فنجد أن الثلج (I) هو الثلج العادى ، والثلج II ، III ، V ، VI ، VII تمثل الأشكال المختلفة ، والتى تعتبر ثابتة عند ضغوط عالية جداً ؛ أما الشكل IV فهو الشكل غير المستقر . توجد فى هذا الشكل ست نقاط ثلاثية .

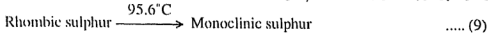


شكل (11 - 2) : نظام الماء عند ضغوط عالية .

ويتضح أنه عند ضغوط عالية ، ترتفع درجة انصهار الثلج ، فيمكن للثلج أن ينصهر عند 100° م ، وذلك عند ضغط 25000 ضغط جوى ، ويمكن أن تصل درجة انصهار الثلج إلى 190° م ، إذا ارتفع الضغط الجوى إلى 40.000 ضغط جوى .

### نظام الكبريت : Sulphur System .

يوجد الكبريت فى شكلين بلوريين تأصيليين ، هما : الشكل المعينى  $S_R$  والشكل المنشورى  $S_M$  ، وعند درجات الحرارة المعتادة والضغط العادى يكون الكبريت المعينى هو النوع المستقر ، وعند تسخينه ببطء يتحول الكبريت المعينى إلى الكبريت المنشورى ، عند درجة حرارة  $95.6^{\circ}\text{C}$  ؛ أى إنه عند درجات حرارة أعلى من  $95.6^{\circ}\text{C}$  يكون الكبريت المنشورى هو النوع المستقر إلى أن نصل إلى درجة  $119^{\circ}\text{C}$  ، وهى درجة انصهار الكبريت المنشورى . وإذا برد الكبريت المنشورى .. فإنه يتحول عند درجة  $95.6^{\circ}\text{C}$  إلى النوع المعينى ، وعليه فإنه عند درجة  $95.6^{\circ}\text{C}$  يتواجد صنف الكبريت المعينى والمنشورى فى حالة اتزان مع بعضهما البعض ، وتعتبر درجة الحرارة  $95.6^{\circ}\text{C}$  م هى درجة تحول الكبريت :



المنشورى المعينى

بالإضافة إلى هاتين الصورتين التأصيليتين لنظام الكبريت ، يوجد أيضا الكبريت السائل ويخار الكبريت ، ويكون عدد الأصناف الكلية لنظام الكبريت هو أربعة أصناف . وتوجد الاتزانات التالية فى نظام الكبريت :

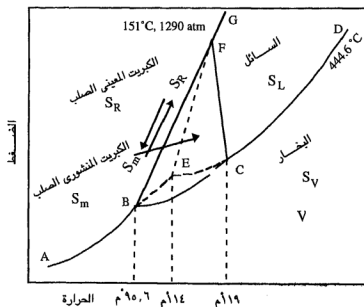
اتزان بين ثلاثة أصناف	اتزان بين صنفين
1 - $S_R - S_L - S_V$	1 - $S_R - S_V$
2 - $S_R - S_M - S_V$	2 - $S_R - S_L$
3 - $S_R - S_M - S_L$	3 - $S_R - S_M$
4 - $S_M - S_L - S_V$	4 - $S_M - S_V$
	5 - $S_M - S_L$
	6 - $S_L - S_V$

اتزان بين أربعة أصناف

$$S_R - S_M - S_V - S_L$$

عند تطبيق قاعدة الصنف على الاتزان بين أربعة أصناف، نجد أن  $F = -1$  ، وهذا لا يمكن حدوثه ، وعليه .. فإنه فى الأنظمة أحادية المكون لا يمكن أن يوجد اتزان بين أربعة أصناف . ولكن يمكن أن يوجد اتزان بين ثلاثة أصناف فأقل ، وعليه فإن ظروف الاتزان هنا تماثل ما وجد فى حالة نظام الماء . والشكل البيانى العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة لنظام الكبريت موضح فى الشكل

( 3 - 11 ) .



شكل (11 - 3) : الشكل البياني لاتزان نظام الكبريت .

ويشتمل الشكل البياني على (6) منحنيات ، هى : على الترتيب :

(FG , CF , BF , CD , BC , AB)

كما يحتوى الرسم أيضا على أربع مناطق ، هى (BCF , ABFG , DCFG , ABCD) ، ويحتوى أيضا على ثلاث نقاط ، هى F , C , B .

#### (1) المنحنى AB :

هو منحنى التسامى للكبريت المعينى  $S_R$  ويعطى الضغط البخارى للكبريت المعينى عند مختلف درجات الحرارة . وعلى طول الخط AB يوجد صنفان فى وضع اتزان ، هما : الكبريت المعينى والبخار ، والنظام على طول الخط AB تكون له درجة حرارة واحدة .

#### (2) المنحنى BC :

هو منحنى التسامى للكبريت المنشورى  $S_M$  ، ويعطى الضغط البخارى لهذا النوع من الكبريت عند مختلف درجات الحرارة ، والصنفان المتواجدان فى حالة اتزان على طول هذا الخط BC هما  $S_M$  ,  $S_V$  .

#### (3) المنحنى CD :

هو منحنى الضغط البخارى للكبريت السائل ، ويعطى الضغط البخارى عند مختلف درجات الحرارة .

وهذا المنحنى ثابت إلى نقطة غليان الكبريت وهى  $444.6^{\circ}\text{م}$ . والصنفان المتواجدان فى حالة اتزان على طول الخط، هما: سائل الكبريت وبخاره، والنظام حينئذ له درجة طلاقة واحدة .

#### (4) المنحنى BF :

ويوضح تأثير الضغط على نقطة التحول ، ويسمى أحيانا منحنى التحول ، والصنفان المتوازنان على طول هذا الخط ، هما : صنف الكبريت التصلبان الكبريت المعينى والمنشورى ، والنظام له درجة طلاقة واحدة .

#### (5) المنحنى CF :

وهو يمثل تغير درجة انصهار الكبريت المنشورى مع الضغط ، ويسمى منحنى الانصهار للكبريت المنشورى والاتزان الحادث على طول الخط هو بين الكبريت المنشورى وسائل الكبريت ، ويمثل بالعلاقة  $S_M$  ,  $S_L$  . ويتضح من الرسم البيانى أن المنحنيين BF , CF يميلان ناحية اليمين ، دليلاً على زيادة كل من نقطة التحول للكبريت المعينى ونقطة انصهار الكبريت المنشورى بزيادة الضغط . وعلى ضوء قاعدة لوتشاتيليه .. فإن تحول الكبريت المعينى إلى المنشورى يكون مصحوباً بزيادة كبيرة فى الحجم ، بينما يصاحب تحول الكبريت المنشورى إلى سائل الكبريت زيادة طفيفة فى الحجم تقل عن الزيادة المفاجئة لعملية التحول الأولى ، وبذا .. فإن ميل المنحنى BF أكبر من ميل المنحنى CF ، ويلتقى المنحنيان عن النقطة F ، وتعتبر نقطة ثلاثية .

#### (6) المنحنى FG :

هذا المنحنى يسمى منحنى نقطة الانصهار ، أو منحنى الإسالة للكبريت المعينى ، ويوضح التغير فى نقطة انصهار الكبريت المعينى مع الضغط ، والصنفان المتزان على جانبي الخط FG ، هما : الكبريت المعينى وسائل الكبريت ، والنظام هنا ذو درجة طلاقة واحدة .

#### المناطق :

وهى مناطق تواجد بخار الكبريت والكبريت المعينى وسائل الكبريت والكبريت المنشورى على التتابع ، ومن الواضح أنها تتفصل عن بعضها البعض بحدود واضحة . كل صنف منها يوجد مستقراً فى هذه المساحة ، وفى كل مساحة منها تكون للنظام درجتا طلاقة ، ويتضح ذلك على ضوء قاعدة الصنف  $1 + 2 = 2$  . وعليه فإنه لتحديد أى نقطة داخل إحدى هذه المناطق ، يستلزم معرفة متغيرين (هما : الضغط والحرارة) .

#### النقاط الثلاثية :

توجد ثلاث نقاط فى هذا الشكل ، تسمى بالنقاط الثلاثية :

### (1) النقطة B :

هذه النقطة تمثل حرارة التحول  $95.6^{\circ}\text{C}$  ، وهي الدرجة التي يتم تحول الكبريت المعيني إلى الكبريت المنشوري . وعند هذه النقطة توجد ثلاثة أصناف متزنة مع بعضها البعض ، وهي : الكبريت المعيني ، والكبريت المنشوري ، وبخار الكبريت .

### (2) النقطة C :

هذه النقطة تمثل انصهار الكبريت المنشوري وهي  $119^{\circ}\text{C}$  ، ويتقاطع المنحنيان BC ، CD ، عند هذه النقطة . والأصناف الثلاثة المتزنة عند هذه النقطة ، هي : الكبريت المنشوري وسائل الكبريت وبخار الكبريت .

### (3) النقطة F :

هذه النقطة تمثل درجة حرارة  $151^{\circ}\text{C}$  وضغط 1290 جو ، ويمكن الحصول عليها من تقاطع المنحنيين BF ، CF ، وتمثل الأتزان التالي :

$$S_R - S_M - S_L$$

وحيث إن النقاط الثلاثة تمثل حالة تواجد ثلاث أصناف في حالة اتزان مع بعضها ؛ لذا فإن :

$$F = 1 - 3 + 2 = 0$$

وعليه فإنه عند أي نقطة من النقاط الثلاث يكون النظام عديم المتغير ؛ أي إن  $F = 0$  .

### الأتزان غير المستقرة :

بجانب الأتزان المستقرة السابق دراستها ، يوجد عدد من الأتزان غير المستقرة والمثلة على الرسم بخطوط متقطعة ؛ فمثلاً إذا سخن الكبريت المعيني بسرعة (فوق مسخن) ، فإنه يعبر نقطة التحول B على طول الخط BE دون تغير ، وعند النقطة E ينصهر إلى سائل الكبريت (درجة الانصهار عندها  $114^{\circ}\text{C}$ ) وعلى ذلك فإن المنحنى BE ، وهو امتداد طبيعي للمنحنى AB ، يمثل حالة اتزان غير مستقرة ذات درجة طلاقة واحدة .

وكذلك الخط CE والذي نحصل عليه بتبريد سائل الكبريت إلى درجة عالية (سائل فوق مبرد) ، ويعتبر امتداداً للمنحنى DC ، فإنه يمثل أيضاً حالة اتزان غير مستقرة ذات درجة طلاقة واحدة بين كل من سائل الكبريت وبخار الكبريت ، وحيث إن المنحنيين غير المستقرين CE ، BE يتقاطعان في النقطة E ؛ فإن النقطة E تمثل نقطة ثلاثية غير مستقرة ، وليس لها درجة طلاقة ، وهي تمثل حالة اتزان بين ثلاثة أصناف ، هي كالتالي :



ويمثل المنحنى EF منحنى نقطة انصهار الكبريت المعيني غير المستقر ، وتوضح تغير نقطة انصهار الكبريت المعيني غير المستقر مع الضغط ، وهذا المنحنى هو امتداد للخط المستقر GF إلى حدود غير

مستقرة . والصنفان المتواجدان فى حالة اتزان غير مستقرة مع بعضهما على طول الخط ، هما : الكبريت المعينى وسائل الكبريت.

#### أمثلة لأنظمة أخرى أحادية المكون :

من الأنظمة الأحادية المكون المعروفة بجانب هذين النظامين اللذين تمت دراستهما تفصيليا ، توجد أمثلة مهمة أخرى ، ومنها : نظام الفوسفور ، ونظام الكربون ، وثانى أكسيد الكربون ، والبنزوفينون ، ونظام الهيليوم . وهذه الأنظمة يمكن دراستها بالطريقة نفسها ، التى اتبعناها فى دراسة نظامى الماء والكبريت ، ولكن يختلف نظام الهيليوم فى أنه يتميز بوجود طورين مختلفين للهيليوم السائل ، وهما : سائل الهيليوم (1) وسائل الهيليوم ، (2) ولا توجد نقطة ثلاثية تمثل اتزاناً بين الأصناف الثلاثة (صلب - سائل - بخار) .

## ثانياً : أنظمة ثنائية المكون

### TWO COMPONENT SYSTEM

#### مقدمة :

للأنظمة ثنائية المكون ، تكون  $C = 2$  ، ويتطبيق قاعدة الصنف نجد أن :

$$F = 2 + P + 2$$

$$= 4 - P$$

وحيث إن الحد الأدنى لعدد الأصناف لأى نظام متزن ، هو الواحد ، فمن هذه القاعدة نجد أن أقصى عدد لدرجات الطلاقة للأنظمة ثنائية المكون هو  $F = 4 - 1 = 3$  ؛ لذا فإنه لتحديد نظام ثنائى المكون بطريقة سليمة ، يلزم الأمر معرفة ثلاثة متغيرات ، وهى : الضغط والحرارة والتركيز .  
وإتمثيل هذه العلاقة بطريقة بيانية ، يتطلب الأمر رسماً بيانياً ثلاثى الأبعاد ، حيث توجد ثلاثة محاور (ممثلة للضغط والحرارة والتركيز) ، بينها زوايا قوائم . وهذا يجعل من الضرورى اللجوء إلى نموذج فراغى ، لا يمكن إيشاحه على الورقة العادية ، ولتغلب على هذه الصعوبة .. فإنه يمكن تثبيت أحد هذه المتغيرات الثلاثة ، ويمكن حينئذ رسم علاقة بين متغيرين فقط ، وهذا يكفى لإعطاء فكرة عن ظروف الاتزان بطريقة بيانية للأنظمة ثنائية المكون .

#### الاتزانات المختلفة والممكنة للأنظمة ثنائية المكون :

- (1) اتزان بين صلب وسائل .
- (2) اتزان بين صلب وغاز .
- (3) اتزان بين سائل وسائل .
- (4) اتزان بين غاز وسائل .

وسوف تتركز دراستنا هنا على الاتزانات الواقعة بين صلب وسائل فقط والأنظمة من هذا النوع تسمى الأنظمة المكثفة . وحيث إن عامل الضغط محدود التأثير فى مثل هذه الأنظمة (نظراً لغياب الصنف الغازى) .. فإن الأمر يتطلب إجراء الدراسات عند ضغط جوى ثابت ، وهذا سوف ينقص درجات الطلاقة للنظام إلى درجة واحدة ، وبذلك تصير قاعدة الصنف المطبقة على مثل هذه الحالات :

$$F = C - P + 1$$

وتسمى هذه قاعدة الصنف المختزلة أو المختصرة ، وعندما يكون هناك متغيران فقط هما الحرارة والتركيز لأحد المحتويات المكونة للنظام ؛ فإن الاتزان من النوع صلب - سائل يمكن تمثيله بعلاقة بيانية تربط بين الحرارة والتركيب .

#### تحديد حالات الاتزان بين صنفى الصلب والوسائل (تحليل حرارى) :

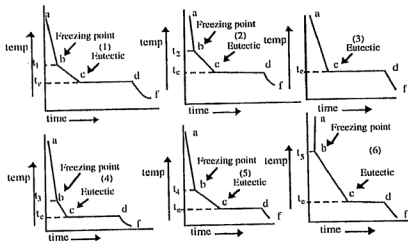
أمكن تحديد شكل منحنيات نقطة التجمد لأى نظام ؛ خاصة إذا كان متضمناً معادن بطريقة عملية

التحليل الحرارى ، وهذه الطريقة تتضمن دراسة منحنيات التبريد للنظام المحتوى على نسب مختلفة المكونات فى أثناء عملية التصليب . ومن هذه المنحنيات يمكن الحصول على نقطة التجمد الخليط ، وأيضا درجة الحرارة اليوتكتكية للنظام ، ودرجات الحرارة التى يتم عندها مختلف التحولات . وإذا تم تفسير وشرح المنحنيات ورسم الشكل البيانى بطريقة صحيحة ، أمكن فهم الخطوات التجريبية العملية .

ولنأخذ فى الاعتبار نظاماً مكوناً من A , B ، يكون مجموعة من مخاليط محتوية على كميات ، تتراوح فى تركيبها على A 100% و B 100% ، ويسخن كل مخلوط من هذه المخاليط إلى درجة حرارة عالية حتى تمام الانصهار والتحول إلى سائل متجانس . ويسمح لهذا السائل المتجانس بالتبريد حتى تمام التجمد وتؤخذ قراءات درجات الحرارة والزمن ، ويمكن بذلك أن نحصل على ما يسمى بمنحنيات التبريد ، وهى تجسد العلاقة بين درجات الحرارة والزمن ، وتمثل المنحنيات الموضحة فى شكل (11-4) نسباً مختلفة للمكونين .

فى المنحنى رقم (1) يبرد السائل المتجانس على طول الخط ab ، وعند النقطة b يبدأ الصلب A فى الانفصال من المخلوط . وانفصال الصلب A يكون مصحوباً بانبعثات كمية من الحرارة مساوية فى المقدار لحرارة الانصهار ، إلا أنها مختلفة مع حرارة الانصهار فى الإشارة .

ونتيجة للحرارة المنطلقة يبطئ معدل التبريد ، ويظهر على إثر ذلك انكسار فى المنحنى عند النقطة b . ودرجة الحرارة  $t_1$  ، هى نقطة على منحنى السائل لهذا الخليط ويستمر التبريد من b إلى c . ولكن بمعدل أبطأ من سابقه ، وعند c نحصل على النقطة الأيوتكتكية طالما استمرت درجة الحرارة ثابتة ، وذلك بطول المستقيم الأفقى cd إلى أن يتم التصليب كاملاً عند d ، ويدل الجزء الأفقى cd من ذلك المنحنى على وجود ثلاثة أصناف متزنة ، ويسمى الجزء الأيوتكتكى . وعند تمام التصلد .. فإن عملية التبريد للصلب تتم ، وبسرعة على طول الخط df .

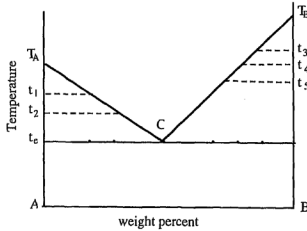


شكل (11-4) : منحنيات التبريد .



المنحنى رقم (2) هو المخلوط سائل غنى إلى حد ما فى المركبة B ، ويتم شرح هذا المنحنى بطريقة مشابهة للسابقة وتوجد  $t_2$  على منحنى سائل ، وإذا كان المخلوط السائل يشبه فى تركيبه التركيب عند النقطة اليوتكتية .. فإن هذا يؤدي إلى غياب المنطقة bc ، ويعانى منحنى التبريد انكساراً فقط عند الوصول إلى درجة الحرارة اليوتكتية ، كما هو موضح فى الشكل (11 - 5) ، وبالمثل تكون منحنيات التبريد (4) ، (5) ، (6) تمثل منحنيات تبريد لمخاليط غنية فى المركبة B حيث  $t_3$  ،  $t_4$  ،  $t_5$  هى نقاط على منحنى السبيلة .

ومن منحنيات التبريد السابقة ، يمكن رسم منحنيات الانزنان الصغى ، وتتخذ درجات الحرارة  $t_1$  ،  $t_2$  ،  $t_3$  ،  $t_4$  ،  $t_5$  من منحنيات التبريد لمختلف النسب ، وتنقل إلى الشكل البياني الذى يربط بين التركيب ودرجة الحرارة للمركبتين A ، B . ولاستكمال الرسم البياني ، فإنه يجب معرفة نقاط التجمد أو نقاط الانصهار للمركبتين A ، B النقيتين متمثلة فى درجتى الحرارة  $t_A$  ،  $t_B$  ، والتي تعين من منحنيات التبريد لكل من A ، B : حيث إن السائل النقى سيتجمد عند درجة حرارة ثابتة . وفى منحنى الانزنان المبين ، يتقاطع المنحنيان عند النقطة (C) ، وهذه تمثل التركيب اليوتكتى للنظام .



شكل (11 - 5) : منحنيات الانزنان للنظام A - B .

#### تقسيم انزانات ذات مكونين بين صلب وسائل :

تقسم هذه الانزانات إلى ثلاثة أقسام كبيرة ، اعتماداً على درجة امتزاج صغى السائل ، وهذه الأقسام يعاد تقسيمها إلى فصائل تبعاً لطبيعة أصناف الصلب المتبلرة من المحلول ، وهذه الأقسام هى :

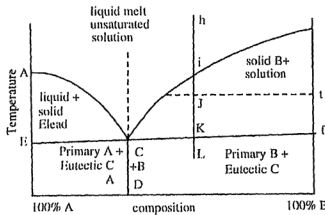
**القسم الأول :** يمتزج فيه المكونان امتزاجاً تاماً فى الحالة السائلة .

ويحتوى هذا القسم على ثلاث فصائل :

- (1) تكون المكونات النقية مخلوطاً عند التصلب يسمى اليوتكتى .
  - (2) تكون المركبتان مركباً ذا درجة انصهار محددة .
  - (3) تكون المركبتان مركباً ذا درجة انصهار غير محددة .
- القسم الثانى :** يمتزج المكونان امتزاجاً محدوداً فى الحالة السائلة .
- الفصيلة :** يتكون مخلوط متبلر من المركبتين النقيتين .
- القسم الثالث :** المركبتان عديمتا الامتزاج فى الحالة السائلة .
- الفصيلة :** تتكون بللورات من مخلوط متداخل المكونين .
- الفصيلة (1) من القسم الأول :** تكون مخلوطاً أيوتكتى بسيط :

وانأخذ فى الاعتبار حالة عامة ، وهى عبارة عن نظام مكثف من مكونين A , B . تامى الامتزاج فى الحالة السائلة ، ومحلولها يعطى A نقيه و B نقيه ككوساط صلبة . ويوضح الشكل (11 - 6) منحنيات (درجة الحرارة - التركيب) لهذا النظام ، وفيه تمثل النقطتان B , A درجتى انصهار أو تجمد ، المكونة A النقيه ، والمكونة B النقيه . وإضافة كميات متزايدة من المركبة B إلى A تخفض نقطة تجمد المركبة A على طول الخط AC ، وبالمثل تتخفض نقطة تجمد المركبة B خلال الخط BC ، بإضافة كميات متزايدة من A .

المنحنى AC هو منحنى نقطة التجمد للمركبة A ، ويمثل تركيب المحاليل المشبعة بالمركبة A عند درجات حرارة بين A , AC ، ونرى أن الوسطين المتزنين على طول هذا الخط ، هما : صلب A ومحلول من B فى A ، وبالمثل يكون المنحنى BC وهو منحنى نقطة التجمد للمركبة B ، ويمثل تركيب المحلول المشبع بالمركبة B عند درجات حرارة تقع بين B , BC . وعلى طول هذا الخط .. فإن الصلب B يكون فى حالة اتزان مع محلول من A فى B .



شكل (11 - 6) : نظام أيوتكتى بسيط .

وهذان المنحنيان يمثلان حالة اتزان بين صنفين ، ويكونان نوى درجة طلاقة واحدة ، عند تطبيق قاعد الصنف المختزلة

$$F = C - P + 1 \\ = 2 - 2 + 1 = 1$$

حيث إن جميع القياسات تتم عند الضغط الجوى المعتاد .

ويتقاطع المنحنيان عند النقطة C ، وعندها يكون الصلب A والصلب B فى حالة اتزان مع صنف سائل ، وبما أنه توجد ثلاثة أصناف متزنة مع بعضها عند هذه النقطة .. فإنه بتطبيق قاعدة الصنف المختزلة تكون :

$$F = C - P + 1 \\ = 2 - 3 + 1 = 0$$

وبذا فإنه عند هذه النقطة تبقى كل من درجة الحرارة وتركيب المحلول ثابتتين ، طالما أن الأصناف الثلاثة متزنة . ويؤدى تغير أحد العاملين إلى إضعاف أحد الصنفين .

وكما هو واضح من الشكل السابق ، فإن النقطة C تمثل أقل درجة حرارة ، يتواجد عندها المخلوط السائل ، ويتم التصليب تماماً لهذا النظام عند درجات حرارة أقل .

وتسمى النقطة C نقطة اليوتكتى ، وتسمى درجة الحرارة المقابلة لها درجة حرارة اليوتكتى ، والتركيب المقابل لها التركيب اليوتكتى . المنطقة فوق الخطين AC ، BC هى منطقة تواجد المحلول غير المشبع أو الخليط المنصهر ، ويتواجد المكونان على صورة محلول متجانس فى الصورة السائلة . وبذا يكون هناك صنف واحد ، ويكون النظام حينئذ ثنائى المتغير ؛ فإذا كان المطلوب وصف أى نقطة داخل هذه المنطقة .. فلا بد من معرفة كل من درجة الحرارة والتركيب .

ومن دراسة منحنيات الاتزان ، يمكن تتبع سلوك أى نظام عند التسخين أو التبريد ، ولتأخذ مثلاً النقطة h حيث تمثل مخلوط تركيبه هو h . وعندها يكون النظام فى الصورة السائلة . بالتبريد تنخفض درجة حرارة السائل إلى أن تصل إلى النقطة i على منحنى نقطة التجمد BC ، وعندها يبدأ الصلب B فى الانفصال ، ويكون المحلول المشبع غنياً فى الصلب B ، بزيادة التبريد تستمر B فى الانفصال ، ويتحرك تركيب السائل على طول المنحنى ic . لمعرفة التركيب عند أى درجة حرارة t حيث الصلب B فى حالة اتزان مع المحلول المشبع ذى التركيب m يمكن تطبيق قاعدة الكيل، ومنها نحصل على النسبة  $jm / iz$  ، وهى تمثل نسبة الصلب B إلى المخلوط السائل ، وباستمرار التبريد حتى الوصول إلى درجة حرارة اليوتكتى تصل إلى نقطة K ، وعندها يبدأ الصلب A فى الانفصال إلى جانب الصلب B ، وتبقى درجة الحرارة ثابتة إلى أن يتم تصليب كل السائل . ويتمام التصليب فإن أى خفض فى درجة الحرارة يؤدى إلى انخفاض درجة حرارة الخليط الصلب على طول الخط KI . إذا تمت هذه العملية بطريقة عكسية حيث الصلب المثل بالنقطة (I) حتى تمام الإسالة عند i ، فإن التغيرات الناتجة تتم بطريقة عكسية والخط ثابت التركيب hijkl يسمى أيوزيليت، وبالطريقة نفسها يمكن تفسير سلوك النظام على الناحية اليسرى من الشكل البيانى .

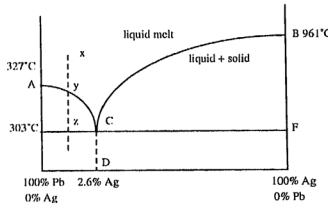
وإذا اعتبرنا حالة خاصة ممثلة بالنقطة (C) حيث تشبه المخلوط إلى حد كبير تركيب اليوتكتى . وفى هذه الحالة يتم فقط خفض درجة حرارة السائل إلى أن نصل إلى النقطة (C) حيث درجة حرارة اليوتكتى، وعندها يبدأ كل من الصلب A ، B فى الانفصال بطريقة تلقائية ، وتبقى درجة الحرارة ثابتة إلى أن يتم تصليب السائل.

وبالفحص الميكروسكوبى للمخلوط اليوتكتى ، يتضح أنه يحتوى على بللورات دقيقة من A ، B . ويعتبر اليوتكتى مخلوطاً وليس مركباً . فعلى الناحية اليسرى من الخط CD توجد بللورات كبيرة نسبياً من A ومخلوط متداخل من بللورات أدق من A ، B ، والتي تتبلور بتركيب محدد مقابل النقطة C . البللورات الكبيرة تسمى بللورات أولية (ابتدائية) ، وعلى الناحية اليمنى يكون الصلب B فى صورة بللورات ابتدائية .

### منحنيات التصلب والسيولة :

منحنيات السيولة هى عبارة عن منحنيات ، تربط بين درجة الحرارة والتركيب لأوساط سائلة ، ويعطى تركيب الصلب الموجود فى حالة اتزان مع الوسيط السائل ، يسمى حينئذ منحنى نقطة التجمد ويقابل بداية التجمد : وتعد منحنيات AC ، BC ، منحنيات سيولة .

أما منحنى التصلب ، فهو يدل على تركيب الوسيط الصلب ، ويمثل منحنى (التركيب - درجة الحرارة) للمخلوط الصلب ، وهو يمثل نهاية التجمد بالتبريد أو بداية الانصهار ، وذلك بتسخين النظام . وفى الشكل البيانى يمثل الخط الأفقى منحنيات التصلب، وهى: الخط ECF، وكذا الخطوط الرأسية FB، E. والمثال التطبيقى المهم لهذا النوع من الأنظمة هو نظام (الرصاص - فضة) ، والشكل البيانى الممثل لهذا النظام يشبه إلى حد كبير الشكل العام السابق ، ويتضح من الشكل البيانى لنظام رصاص - فضة والمبين فى الشكل رقم (11 - 7) أن النقطة (A) ( $327^{\circ}\text{C}$ ) هى نقطة انصهار معدن الرصاص النقى . وأن إضافة الفضة تخفض نقطة تجمد الرصاص على طول الخط AC ، وبذا فإن AC هو منحنى نقطة التجمد للرصاص . والصنفين المتواجدين فى حالة اتزان على طول هذا المنحنى ، هما: صلب الرصاص ، ومحلول من الفضة فى الرصاص .



شكل (11 - 7) : نظام الرصاص - الفضة .

تمثل النقطة (B)  $961^{\circ}\text{C}$  نقطة انصهار معدن الفضة النقى ، وبالمثل فإن إضافة الرصاص تخفض نقطة تجمد الفضة على طول الخط BC ، وعليه فإن BC يمثل منحني نقطة تجمد الفضة ، والصنفان المتواجدان على طول المنحني BC هما صلب الفضة ومحلول من الرصاص فى الفضة ، وحيث إن المنحنيين يمثل كل منهما حالة اتزان بين صنفين ، فإنهما - وتبعاً لقاعدة الصنف - يكونان أحادى المتغير يعنى  $(F=1)$  .

والمنحنيان AC ، BC يتقاطعان عند النقطة (C) وهى نقطة اليوتكتى ، وعندها يتواجد كل من صنفى الفضة والرصاص إلى جانب السائل ، فى حالة اتزان مع بعضهما البعض . ويوجد ثلاثة أصناف متزنة عند النقطة اليوتكتية ، تجعلها عديمة المتغير ، ودرجة حرارة اليوتكتى ، هى  $303^{\circ}\text{C}$  ، وتركيبه هو 2.6% فضة و 97.4% رصاص .

#### طريقة باتنسن لإزالة الفضة من الرصاص :

تعتمد هذه الطريقة على منحنيات الاتزان لنظام (الرصاص - الفضة)، ونحن نعلم أن الرصاص الفضى الحديدي يحتوى على كمية قليلة من الفضة ، تصل إلى حوالى (0.1% فضة) . ومن أجل إغناء هذا الخام بمعدن الفضة .. فإنه يسخن لدرجة حرارة عالية حتى تمام الانصهار ، ثم يبرد المصهور ، وعند بداية عملية التبريد ستطبق درجة المصهور على طول الخط xy ، وعند النقطة y يبدأ انفصال الرصاص . وإذا استمر التبريد بعد ذلك ، ينحرف الاتزان على طول الخط yc ويستمر انفصال الرصاص . ويصبح المحلول الناتج غنياً بالفضة إلى أن نصل إلى نقطة C ، وسيرتفع تركيز الفضة إلى 2.6% . والرصاص الصلب المنفصل يمكن التخلص منه بالمغرفة . وعليه نجد أن الرصاص الفضى الحديدي والمحتوى على 0.1% فضة يصبح محتوياً على فضة بنسبة 2.6% .

وهناك بعض الأمثلة على الأيوكتنى البسيط موضحة فى الجدول (11 - 2) .

جدول (11 - 2) : بيان بدرجات انصهار اليوتكتى لبعض العناصر والمركبات .

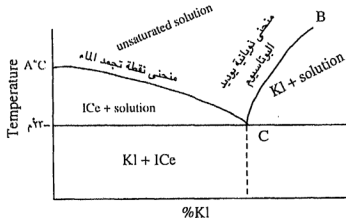
(A)	درجة الانصهار $^{\circ}\text{C}$	(B)	درجة الانصهار $^{\circ}\text{C}$	درجة اليوتكتى لخطوط منها $^{\circ}\text{C}$
الرصاص	327	انتيومون	630	246
الزئبق	268	كادميوم	313	146
الومنيوم	657	سيليكون	1412	578
كلوريد الفضة	451	كلوريد البوتاسيوم	790	306
كلوريد الميثيل	- 63.5	البيزئين	5.4	-79

### أنظمة أيوتكتية بسيطة تشتمل على الملح والماء :

الشكل البياني للأنظمة التى تتضمن لمحا وماء تشبه - إلى حد كبير - الأنظمة الأيوتكتية البسيطة لمعدنين أو للمحبن ، الفرق الوحيد هو أنه فى حالة أنظمة (المح - الماء) أنه لا يمكن التحقق من نقطة انصهار الملح ، وهذا يرجع للحقيقة القائلة بأن نقطة انصهار الملح تكون غالباً أكبر من درجة الحرارة الحرجة للماء فى المحلول .

### منحنيات الاتزان لنظام يوريد البوتاسيوم - الماء :

وكما هو واضح من الشكل (11 - 8) ، فإن هناك تشابهاً كبيراً بين هذا المنحنى والمنحنيات للأنظمة الثنائية ، التى تكون أيوتكتيك ، وذلك على الرغم من أن نقطة انصهار يوريد البوتاسيوم لا يمكن التوصل إليها على الناحية اليمنى .



شكل (11 - 8) : نظام يوريد البوتاسيوم - الماء .

(A) هى نقطة انصهار الثلج (أو نقطة تجمد الماء) ، بإضافة كميات متزايدة من يوريد البوتاسيوم ، فإن نقطة تجمد الماء ستتخف ، ونحصل على المنحنى AC ، وهذا المنحنى هو منحنى نقطة تجمد الماء (أو منحنى انصهار الثلج) ، فعلى طول AC ينفصل الثلج من محلول يوريد البوتاسيوم ، ويكون النظام أحادى المتغير .

وبالمثل .. فإن المنحنى BC هو منحنى ذوبانية يوريد البوتاسيوم ، وهو أحادى المتغير . وعلى طول هذا المنحنى .. فإن يوريد البوتاسيوم الصلب يكون فى حالة اتزان مع المحلول . الانحدار المائل قليلاً فى هذا المنحنى ، يوضح أن ذوبانية يوريد البوتاسيوم تزيد ببطء بزيادة درجة الحرارة . ويتقاطع المنحنيين عند النقطة (C) ( $-23^{\circ}\text{C}$ ) ، توجد ثلاثة أصناف متزنة ، هى : (الثلج - يوريد البوتاسيوم - المحلول) ؛ وحيث إن هذه النقطة هى نقطة اليوتكتى وهو عديم المتغير، أو تسمى نقطة الكرويهديريك للنظام فإنها

تمثل أقل درجة حرارة يتواجد عندها محلول مائي ليوديد البوتاسيوم عند الضغط الجوي المعتاد . وكل المحاليل عند تبريدها تعاني توقفاً عند هذه النقطة إلى أن يتم تصلب الصنف السائل ، وبالمثل .. فإن المخلوط الصلب ، والذي يشبه في تركيبه تركيب المخلوط الأيونى ينصهر بالتسخين بحدّة عند هذه النقطة ، ويكون مخلوط (الملح - الماء) المنفصل عند هذه النقطة مركباً محدداً (هيدرات الملح) ، ويمكن أن يسمى الكريوهيدرات .

وبالتدقيق .. نجد أن الخواص الفيزيائية ، مثل : حرارة الذوبان والكثافة للأيونى الصلب تمثل القيمة المتوسطة للخاصية . وبالفحص الميكروسكوبى للصلب الأيونى ، نجد أن له تركيباً متجانساً ؛ مما يدل على أن الصلب المنفصل عند هذه النقطة هو مخلوط ، وليس مركباً .

### المخاليط المبردة :

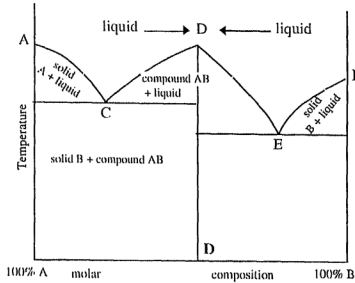
على ضوء ما سبق ، يمكن شرح وتفسير ظاهرة خفض درجة الحرارة بإضافة الملح إلى الثلج ، وذلك فى ضوء الشكل البيانى لنظام يوديد البوتاسيوم والماء .

فإذا فرضنا أننا أضفنا قليلاً من ملح يوديد البوتاسيوم إلى الثلج ، فى وجود قليل من الماء عند درجة الصفر المئوى ؛ فبعد ذوبان كمية من الملح فى الماء .. فإن عدد الأصناف المتزنة تصير ثلاثة ، وهى : الملح - الثلج - المحلول . ولما كان من الممكن تواجد الثلاثة أصناف فى حالة اتزان عند درجة حرارة اليونى (النقطة C) ، والتي هى أقل كثيراً من نقطة انصهار الثلج ، تكون نتيجة ذلك انصهار كمية كبيرة من الثلج ، وبالتالي يذوب الملح فى الماء الناتج من ذوبان الثلج ، وينحرف التركيب على طول المنحنى AC . وحيث إن كلاً من انصهار الثلج وذوبان الملح عمليتان ماصتان للحرارة ، تنخفض درجة حرارة النظام نتيجة لذلك (فى حالة عدم وجود مصدر خارجى للحرارة على طول الخط AC) . ويستمر الانخفاض حتى الوصول إلى درجة حرارة اليونى بفرض استمرار ذوبان الملح ، ويمكن الحصول على درجة اليونى عليها أيضاً بإضافة الثلج إلى نظام الملح - المحلول (المنحنى BC) ، ودرجة حرارة اليونى هى أقل درجة حرارة ، يمكن الوصول إليها لى نظام ، وتختلف باختلاف الأنظمة .

### تكوين مركب ذي درجة انصهار حقيقية :

يقال عن المركب بأن له درجة انصهار حقيقية ، إذا كانت درجة انصهاره محددة وقاطعة وثابتة ، ويتحول إلى ما يجعل تركيبه يشبه تركيب الصلب .

لنفرض أن هناك حالة عامة تكون فيها المركبتان A ، B مركباً صلباً ومستقرأ AB له نقطة انصهار حقيقية ، والرسم البيانى لهذا النوع موضح فى الشكل (9-11).



شكل (11 - 9) : تكوين مركب ذى درجة انصهار حقيقية .

فى هذا الرسم يوجد اثنان أيونكتيك أحدهما عبارة عن A - AB - السائل (النقطة C) والآخر هو B - AB - السائل (النقطة E) . والنهاية العظمى ، والمثلة بالنقطة D هى نقطة انصهار المركب AB . وتسمى هذه النقطة نقطة انصهار المركب المطابقة ؛ وذلك لأن كلاً من الصلب والسائل لهما التركيب نفسه عند هذه النقطة . من الملاحظ أنه عند درجة الحرارة المقابلة للنقطة D ، يصبح النظام الثنائى المكون نظاماً أحادى المكون ؛ لأن كلا من صنفى الصلب والسائل يكون لهما التركيب نفسه ، وهو AB ، وبذا تكون هذه النقطة عديمة المتغير ، وذلك بتطبيق قاعدة الصنف :

$$F = 1 - 2 + 1 = 0$$

..... (10)

وبدرجة الحرارة المقابلة D هى درجة حرارة محددة وثابتة مثل درجة انصهار كل من المكونين B, A ، ويتضح من ذلك أن نقطة انصهار المركب تعلو نقطة انصهار المركبتين A ، B ، ولكن ليس بصفة دائمة .

وتوجد أمثلة أخرى عديدة تقل فيها نقطة انصهار المركب ، أو تعتبر المتوسط الحسابى لقيم نقطة انصهار المركبتين النقيتين . ويجب أن يكون مفهوماً لنا أنه فى هذه الحالات فإن تبريد مصهور متمثل بأى نقطة تقع بين تركيبى الأيونكتيك .. فإن أول صنف صلب يتفصل هو المركب ، وذلك بصفة دائمة ، ويوضح الجدول (11 - 3) بعض الأمثلة لأنظمة ثنائية المكون ، تتكون فيها مركبات صلبة .



جول ( 11 - 3 ) : بعض الأمثلة لأنظمة ثنائية المكون تتكون فيها مركبات صلبة .

درجة الانصهار °C	المركب	درجة الانصهار °C	(B)	درجة الانصهار °C	(A)
436	$Al_3 Mg_4$	650	ماغنسيوم	657	ألومنيوم
754	$CaCl_2-KCl$	790	كلوريد بوتاسيوم	777	كلوريد كالسيوم
425	$Au - Sn$	232	قصدير	1064	ذهب
590	$Mg - Zn$	650	ماغنسيوم	420	خارصين
4.02	AB	47.7	بنزوفينون	528	ثنائى فينيل الأمين
--	$Al_2 Se_2$	217	سيلينيوم	657	ألومنيوم
--	$Au Te_2$	450	تيلوريوم	1064	ذهب

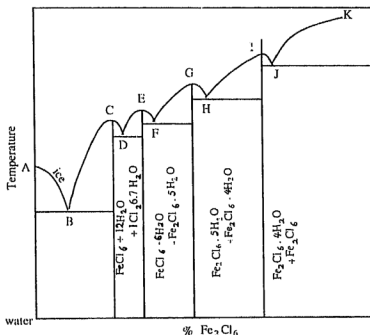
توجد أمثلة أخرى يتكون فيها أكثر من مركب بين مادتين ، وفى هذه الحالة توجد نهايات عظمى لمنحنيات الأتزان تشبه فى ذلك النهايات التى توجد فى منحنيات الأتزان السابقة ، مثل : لكل مركب . هذه الأنواع تشتمل على أملاح وماء ، وتكون هيدرات عديدة ، والمثال المعروف لهذا النظام هو كلوريد الحديدك - الماء ، وفى هذا النظام توجد أربعة مركبات مستقرة (هيدرات) ذات درجة انصهار محددة واضحة ، وهى :

(i) Do-decahydrate  $(Fe_2Cl_6 \cdot 12H_2O)$  .

(ii) Hepta - hydrate  $(Fe_2Cl_6 \cdot 7H_2O)$  .

(iii) Pent-hydrate  $(Fe_2Cl_6 \cdot 5H_2O)$  .

(iv) Tetrahydrate  $(Fe_2Cl_6 \cdot 4H_2O)$  .

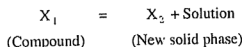


شكل (10-11) : نظام الماء - كلوريد الحديدك .

يمكن تقسيم منحنيات الاتزان الموضحة فى شكل (11 - 10) إلى خمسة أشكال أيونكتية ، وفى هذا الشكل البيانى - والموضح أعلاه - نجد أن النهايات العظمى CEGI تمثل نقاط الانصهار المحددة للهيدرات المختلفة للمركب  $FeCl_6$  ، أما النهايات الصغرى الممتلئة بالنقاط B , D , F , H , J فهي نقاط الإيونكتى .

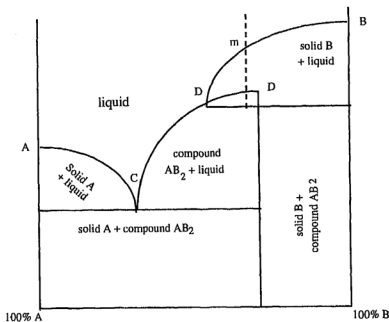
#### تكوين مركب ذى نقطة انصهار غير متطابقة :

فى كثير من الأحيان ، تتكون مركبات نتيجة لاتحاد مركبتين ، وهذه المركبات تكون غير مستقرة حتى الوصول إلى نقطة انصهارها ، بل تتحلل بالتسخين عند درجة حرارة أقل من درجة انصهارها ، وتعطى صنفاً صلباً جديداً ومحلولاً من الصلب بتركيب مختلف عن تركيب الأصناف الصلبة . وهذه المركبات يقال عنها : هيئذ بأن لها نقطة انصهار غير متطابقة أو ذات نقطة بيريتيكتيك . ودرجة الحرارة التى تتحلل عندها هذه المركبات تسمى درجة الميريتيكتيك أو البيريتيكتيك ، ويعرف التفاعل بتفاعل البيريتيكتيك ، ويمثل التفاعل الصنفى بالعلاقة .



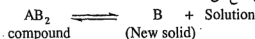
والصنف الصلب الجديد يكون مركباً نقياً .

لنفرض أن لدينا حالة عامة ، وفيها يتحد المكونان A ، B ليكونا المركب  $AB_2$  ، والذي له درجة انصهار غير محددة كما هو موضح في الشكل (11 - 11) .



شكل (11 - 11) : رسم بياني يوضح تكوين مركب ذي نقطة انصهار غير محددة .

تمثل النقطتان A ، B درجتى انصهار المركبتين النقيتين A و B . AC هو منحنى الانصهار للمركبة A ، الناتجة عن إضافة كميات متزايدة من B . وعلى طول هذا المنحنى ، يكون الصلب A فى حالة اتزان مع السائل . وإلى جانب انفصال الصلب A ، يوجد نوع آخر من الصلب وهو  $AB_2$  ؛ لذا فإن النقطة C هي نقطة اليوتكتي لهذا النظام . والثلاثة أصناف المتزنة عند هذه النقطة هي على الترتيب : صلب A ، صلب  $AB_2$  ، المحلول . وبإضافة كميات متزايدة من B ، يمكن الحصول على المنحنى CD ، وهذا المنحنى يسمى منحنى الانصهار للمركب  $AB_2$  . وعلى طول هذا المنحنى ، فإن الصلب  $AB_2$  يتواجد فى حالة اتزان مع الصنف السائل ، وعند النقطة D فإن المركب  $AB_2$  ينحل تماماً إلى الصلب B ، ومحلول تركيبه ممثلاً بالنقطة D ، كما هو واضح من المعادلة .



والنقطة D هي نقطة البريتيكتيك وهي عديمة المتغير ، وتسمى درجة الحرارة المقابلة درجة البريتيكتيك ، وهي أقل من درجة الانصهار الافتراضية المحددة D (الناتجة عن امتداد المنحنى CD على استقامته) . وبالمثل يكون المنحنى BD هو منحنى الانصهار للمركبة B ، ونحصل عليه بإضافة كميات متزايدة من A ، وعلى طول هذا الخط يكون الصلب B فى حالة اتزان مع السائل . وعند النقطة D يتحول الصلب B

إلى نوع من الصلب هو  $AB_2$  ، وتبقى درجة الحرارة ثابتة إلى أن يتم استهلاك كل B . وإذا بردنا سائلاً ممثلاً بالنقطة (I) لا يحدث سوى انخفاض فى درجة حرارة السائل إلى أن نصل إلى النقطة (m) على المنحنى BD ، وعند m يحدث انغمسال للصلب B ، وينحرف الاتزان على طول الخط mD ، وعند النقطة D يتحول الصلب B إلى المركب الصلب  $AB_2$  .

**أمثلة على بعض الأنظمة الثنائية التى تحدث بها تفاعلات بيريتيكتية ، وهى :**

بنزين - حمض البكريك (1 : 1) ، الذهب - الأنتيمون ( $Au : Sb_2$ ) ، كلوريد البوتاسيوم - كلوريد النحاسيك ( $2KCl : CuCl_2$ ) ، ألومنيوم - كالسيوم ( $Al_2 : Ca$ ) (له درجة انصهار مطابقة) ،  $Al_3Ca$  (له درجة انصهار غير مطابقة) ، فلوريد الكالسيوم - كلوريد الكالسيوم ( $CaF_2 : CaCl_2$ ) ، الماغنسيوم - ملح النيكل ( $Mg_2 : Ni$ ) له درجة انصهار مطابقة فى حين أن  $MgNi$  ليس له درجة انصهار مطابقة .  
ومن أمثلة هيدرات الأملاح : كلوريد الصوديوم - الماء ( $NaCl - 2H_2O$ ) وكبريتات الصوديوم والماء ( $Na_2SO_4 - 10 H_2O$ ) .

## أسئلة ومسائل عامة

- 1 - عرف ما يلى :
  - الصنف .
  - المكون .
- درجة الحرية أو الطلاقة المستخدمة فى الصنف لدراسة الاتزان غير المتجانسة؟
- 2 - عين عدد المكونات ودرجات الطلاقة للأنظمة التالية :
  - أ - محلول مائى للسكر .
  - ب - بروم ذائب فى رابع كلوريد الكربون .
  - ج - خليط من النيتروجين والهيدروجين والأمونيا .
  - د -  $\text{Fe (s)} + \text{H}_2\text{O (g)} = \text{FeO (s)} + \text{H}_2\text{(g)}$  .
- 3 - ناقش تطبيق قاعدة الصنف لاتزان الأصناف المختلفة للماء .

وضح بدقة الأجزاء المختلفة فى الشكل البيانى .

ما المقصود بالنقطة الثلاثية ؟
- 4 - ناقش تطبيق قاعدة الصنف لاتزان الأصناف فى نظام الكبريت .
- 5 - ناقش تطبيق قاعدة الصنف لنظام ثنائى المكون ، يحتوى على يوريد البوتاسيوم والماء .
- 6 - ارسم الشكل البيانى لنظام كلوريد الحديدك - الماء .

كم عدد الهيدراتات المتكونة لكلوريد الحديدك ؟
- 7 - اذكر ما تعرفه عن قاعدة الصنف المختزلة - اشرح فى ضوء ذلك طريقة استخلاص الفضة من الرصاص .
- 8 - عرف ما يلى فى ضوء قاعدة الصنف للاتزان غير المتجانسة :
  - أ - نقطة التحول .
  - ب - نقطة الانصهار المتطابقة .
  - ج - نقطة الايوكتكى .
  - د - النظام عديم التغير .
- 9 - اكتب ما تعرفه عن :
  - أ - نظام كلوريد الصوديوم - الماء .
  - ب - نظام كبريتات الصوديوم - الماء .
  - ج - الاتزان غير المستقر .

- 10 - اشرح باختصار تطبيق قاعدة الصنف لدراسة الأنظمة ثلاثية المكون .
- 11 - ارسم الشكل البيانى للاتزان الصنفى لمعدن الخارصين والمغنيسيوم مستخدماً البيانات التالية :
- (i) نقطة انصهار المغنيسيوم  $655^{\circ}\text{C}$  .
- (ii) نقطة انصهار الخارصين  $500^{\circ}\text{C}$  .
- (iii) نقطة إيبوتكتي عند  $350^{\circ}\text{C}$  ، 20% مول خارصين، وأخرى عند  $430^{\circ}\text{C}$  عند 92% مول خارصين.
- (iv) مركب صلب  $\text{MgZn}_2$  يتكون وينصهر عند  $540^{\circ}\text{C}$  .
- 12 - اذكر الأصناف التى تقابلها عند تبريد مخلوط ، يحتوى على 40% مول خارصين ، و60% مول من المغنيسيوم من  $650^{\circ}\text{C}$  إلى  $200^{\circ}\text{C}$  .
- 13 - ارسم الشكل البيانى للاتزان الصنفى ثابت الحرارة للنظام ثلاثى المكون ، يحتوى على الماء وملحين بينهما أيون مشترك (الملحان لا يكونان مركباً) . وضح استخدام هذا الشكل لعملية تكوين البلورات .

## الفصل الثانى عشر

### الكيمياء الضوئية

---

- ◆ مقدمة
- ◆ الأهمية البيولوجية للتفاعلات الكيميائية الضوئية
- ◆ قانون لامبرت وبيير والمعادلات التى تحكمها
- ◆ قانون المكافئ الكيميائى الضوئى
- ◆ منتج أو كفاءة الكم
- ◆ الأكتينومتر الكيميائى
- ◆ الأطياف الإلكترونية
- ◆ تبديد طاقة الإثارة
- ◆ العمليات الفيزيائية الضوئية
- ◆ العمليات غير الإشعاعية
- ◆ عمر الحالة المهيجة ، منتج كم الفلورة ، منتج كم الفسفرة.
- ◆ الكيمياء الضوئية التجريبية :
- ◆ \* تخليق مركبات كيميائية جديدة
- ◆ \* تعيين ميكانيكية التفاعل





## مقدمة

يختص علم الكيمياء الضوئية بدراسة التفاعلات الكيميائية ، التي تحدث بتأثير الضوء ؛ فإذا امتص الجزيء فوتوناً من الضوء ، يمكنه أن ينتقل إلى حالة مثارة إلكترونياً ، وتصبح الظروف - عند ذلك - مهيأة له أن يدخل في تفاعل كيميائي عما كان في الوضع قبل الإثارة ، ففي التفاعلات الضوئية تكتسب المتفاعلات الطاقة الفعالة بامتصاص الضوء ، أما في التفاعلات الحرارية تمد الجزيئات بالطاقة الفعالة عن طريق التصادمات التي تحدث بين المواد المتفاعلة .  
وتكون طاقة الفوتون كالآتي :

$$E_{\text{photon}} = h\nu = hc / \lambda \quad \dots\dots\dots (1)$$

حيث  $E_{\text{photon}}$  هي طاقة الفوتون ، و  $h$  ثابت بلانك ، و  $\nu$  هي التردد ، و  $c$  هي سرعة الضوء ، و  $\lambda$  هي الطول الموجي .

وتعطي طاقة مول من الفوتونات بالقيمة  $N_A h\nu$  حيث  $N_A$  هي قيمة عدد أفوجادرو . (جدول 1-12)  
جدول (1-12) : الطول الموجي للفوتون ، وطاقة الفوتون ، والطاقة المولارية .

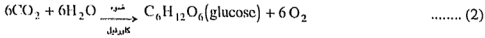
الطول الموجي للفوتون ( $\lambda/\text{nm}$ )	200 (uv)	400 (violet)	700(red)	1000 (IR)
$E_{\text{photon}} / \text{ev}$ طاقة الفوتون	6.2	3.1	1.8	1.2
$N_A h\nu$ (kj/mol) الطاقة المولارية	598	299	171	120

وحيث إنه يلزم لإثارة الجزيء قدر من الطاقة يتراوح بين 1.5 - 2 إلكترون فولت؛ فإن التفاعلات الضوئية غالباً ما تنتشط بالأشعة فوق البنفسجية والضوء المنظور . جدول (1-12) .

وهناك توافق بنسبة واحد : واحد بين عدد الفوتونات الممتصة وعدد الجزيئات المتحولة إلى الحالة المثارة، ويطلق على ذلك قانون «ستارك - أيشتين» للكيمياء الضوئية .

وفي بعض الأحوال غير العادية ، يمكن مخالفة هذا القانون ؛ فشعاع الليزر عالي القوة يعطي كثافة عالية من الفوتونات ؛ فيمكن للجزيء الواحد أن يصطدم مع شعاعين من فوتونات الليزر ؛ لدرجة أنه يلاحظ في بعض الأحيان أنه يمكن للجزيء أن يمتص فوتونين مرة واحدة ، وهناك بعض الأمثلة الشاذة حيث يمكن لفوتون واحد أن يؤثر جزيئين متلازمين ؛ فبالنسبة للأكسوجين السائل ، يكون لونه أزرق باهتاً ، وذلك لأنه يمتص 630 nm (الضوء الأحمر) ؛ فكل فوتون يؤثر جزيئي أكسوجين متصادمين .

والتفاعلات الكيميائية الضوئية أهمية بيولوجية خاصة ، فمعظم النباتات والحيوانات التي تعيش على الأرض تعتمد على عملية التمثيل الضوئي ، التي تقوم فيها النباتات الخضراء بتخليق الكربوهيدرات من ثاني أكسيد الكربون والماء ؛ والتي تمثل بالمعادلة التالية :



ويعدّ الجلوكوز المتكون غذاءً للنبات يمدّه بالطاقة ، وكذا الحيوانات التي تتغذى على النباتات ، والتي تتغذى على الحيوانات ، التي تأكل النباتات ، وتكون  $\Delta G^0$  لهذا التفاعل هي 688 kcal/mol ، وبذلك فإن الاتزان يميل ناحية اليسار في غياب الضوء، ويجعل وجود الضوء ومادة الكلوروفيل الخضراء التفاعل السابق ممكناً.

وتعتمد عملية الإبصار على التفاعلات الكيميائية الضوئية ، فيحدث أن تتحلل صبغة الروبوسين والخاصة بالشبكية ، وذلك بعد أن تمتص الضوء المنظور . ومن التفاعلات الكيميائية الضوئية المهمة تكوين الأوزون من غاز الأكسجين في طبقة الستراتوسفير بالقشرة الأرضية ، وتكوين الدخان الضبابي من عوادم السيارات ، والتفاعلات التي تحدث في عملية التصوير ، وكذا تكوين فيتامين (د) وسرطان الجلد الذي تسببه أشعة الشمس ... فكلها عمليات كيميائية ضوئية ؛ فالضوء الذي يصطدم مع الشبكية يقلل سرعة إفراز هرمون الميلاتونين الذي تفرزه الغدة الصنوبرية ، والذي يؤثر على وظائف الغدد الأخرى بجسم الإنسان وتتميز التفاعلات الكيميائية الضوئية بأنها أكثر اختيارية عن التفاعلات الحرارية ؛ فياستخدام ضوء ذات طول موجي موحد يمكن أن يثار صنف معين بذاته في خليط ما إلى حالة إلكترونية أعلى ، بينما تسخين عينة معينة يزيد الطاقات الانتقالية لجميع الأصناف ، والمستغلون بالكيمياء العضوية يستخدمون التفاعلات الكيميائية الضوئية في تخليق المركبات العضوية المختلفة .

ولكى يحدث تفاعل كيميائي ، فإنه لا بد من أن تتغلب المواد المتفاعلة على ما يسمى بحاجز الطاقة ، وتكون الطاقة المستخدمة في تكسير الروابط الكيميائية في صورة طاقة حرارية . وهذا لا يعني أن الطاقة الحرارية هي الطاقة الوحيدة المستخدمة في التفاعلات لحدوث التفاعل ، ولكن توجد صور أخرى من الطاقة، تستخدم في تنشيط التفاعلات ؛ فالصوت والضوء من صور الطاقة المستخدمة . وفرع الكيمياء الذي يهتم بدراسة التفاعلات الكيميائية المنشطة بالضوء ، سواء كان ذلك بطريقة مباشرة أو غير مباشرة ، يسمى فرع الكيمياء الضوئية .

والإشعاعات الضوئية المستخدمة في التفاعلات الضوئية تقع في منطقة الأشعة فوق البنفسجية ، وفي منطقة الضوء المنظور ؛ أي في مدى من الطول الموجي  $\lambda$  يتراوح بين 1000-2000 أنجستروم . وتستمد التفاعلات الكيميائية الضوئية طاقتها من امتصاص فوتونات الضوء .

أما فرع الكيمياء الإشعاعية .. فيختص بدراسة التأثيرات الكيميائية الناتجة من الإشعاعات المؤينة ، مثل : إشعاعات ألفا وبيتا وجاما ، وأشعة إكس .  
وتوجد عديد من التفاعلات الكيميائية ، التي تتم في وجود الضوء مثل تفاعلات الأكسدة والاختزال والتخليق والبلورة .  
**امتصاص الضوء :**

عند سقوط حزمة ضوئية مونوكروماتية (ذات طول موجي واحد) على نظام ما ، فإنه يمكن تقسيم هذه الحزمة إلى مجموعات مختلفة ، فمنها ما ينفذ خلال وسط الامتصاص ، ومنها ما ينعكس . وقد درس العالمان «جرولش ودرابر» عام 1818 م العلاقة بين الضوء الممتص والتغير الكيميائي الذي يحدث تفاعلاً كيميائياً ضوئياً ، وينص هذا القانون على أن : «الضوء الذي يمتصه فقط وسط الامتصاص ، هو الذي يسهم في إحداث تغير كيميائي ضوئي» .  
ويعتبر هذا القانون من أساسيات الكيمياء الضوئية ، ويجب أن نأخذ في الاعتبار بأن الضوء الممتص بالوسط ليس بالضرورة من أن يحدث تغيراً كيميائياً ؛ فمثلاً نجد أن لبرمنجنات البوتاسيوم قدرة كبيرة على امتصاص كمية كبيرة من الضوء ، وذلك دون أي تأثير كيميائي يذكر على طبيعة هذه المادة .  
ويوقف جزء الضوء الممتص بالوسط على عمق أو سمك الوسط ، وتسمى هذه العلاقة قانون لامبرت، وينص على أنه :

«عند مرور حزمة ضوئية مونوكروماتية في وسط متجانس ماص ، فإن أقساماً متساوية من الضوء الساقط تمتصها طبقات متتالية لها السمك نفسه من المادة الماصة» ، ويمكن التعبير عن ذلك بطريقة رياضية، وذلك على النحو التالي :

$$-\frac{dI}{dx} = aI \quad (3) \dots\dots\dots$$

حيث I شدة الضوء النافذ .

x سمك الوسط الماص .

a معامل امتصاص الوسط .

وبتكامل المعادلة السابقة ، نحصل على العلاقة التالية :

$$I = I_0 e^{-ax} \quad (4) \dots\dots\dots$$

حيث  $I_0$  هي ثابت التكامل ، وهو يعبر عن شدة الضوء الساقط ، عندما يساوى معامل الامتصاص الوحدة. ويمكن حساب شدة الضوء الممتص بالوسط  $I_a$  ، وذلك من العلاقة :

$$I_a = I_0 - I \quad (5) \dots\dots\dots$$

$$= I_0 - I_0 e^{-ax} \quad (6) \dots\dots\dots$$

$$= I_0 (1 - e^{-\alpha x}) \quad (7)$$

وإذا كان وسط الامتصاص عبارة عن غاز أو محلول ، فإن العلاقة بين الأشعة الساقطة والناظفة تعطى بقانون ، يسمى قانون « بير » ، وينص على :

« تمتص أجزاء متساوية من الضوء الساقط طبقات متساوية من تركيز المحلول » ، والذي يمكن أن يعبر عنه رياضياً بالعلاقة التالية :

$$I = I_0 e^{-\alpha c} \quad (8)$$

حيث  $c$  تركيز المحلول ،  $\alpha$  هو ثابت الامتصاص .

• بجمع معادلتى لامبرت و بير أى بجمع المعادلتين (4) و (8) ، نحصل على قانون لامبرت - بير ، ويعبر عنه رياضياً بالعلاقة التالية :

$$I = I_0 e^{-\epsilon c x} \quad (9)$$

حيث  $c$  تركيز المحلول بالمول/لتر ،

و  $\epsilon$  معامل الامتصاص المولارى ، ويعبر عنه بواحدات اللتر/مول.سم ، ويمكن كتابة المعادلة السابقة فى الصورة التالية :

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon c x = A \quad (10)$$

حيث الثابت  $A$  يعرف بالامتصاصية .

ويمكن معرفة شدة الضوء الممتص بالمحلول أو الغاز المستخدم ، بمعلومية شدة الضوء الساقط  $I_0$  ، وشدة الضوء النافذ  $I$  ، من العلاقة التالية :

$$I_a = I_0 - I \quad (11)$$

$$= I_0 - I_0 e^{-\epsilon c x} \quad (12)$$

$$= I_0 (1 - e^{-\epsilon c x}) \quad (13)$$

وينطبق قانون لامبرت - بير على المحاليل المخففة ، وفى وجود ضوء مونوكروماتى ، وتعتمد القيمة  $\epsilon$  على نوع المادة الماصة ، والطول الموجى  $\lambda$  للضوء المستخدم .

### قانون المكافئ الكيميائى الضوئى :

استخدم آينشتاين 1912 مبدأ كم الطاقة فى تفسير التفاعلات الكيميائية الضوئية ، وأطلق عليه قانون المكافئ الكيميائى الضوئى ، ويعتبر أساساً لحالات التنشيط بالكوانتا ، وينص هذا القانون على أن : « كل كوانتم من الشعاع الممتص ينشط فقط جزيئاً واحداً فى العملية الأولية للتفاعل الكيميائى الضوئى » . فالطاقة  $E$  الممتصة لكل مول من المواد المتفاعلة فى العملية الأولية الكيميائية الضوئية تعطى بالعلاقة :

$$E = N_A h \nu \quad (14)$$

حيث  $\nu$  = تردد الشعاع الممتص ، ووحدة  $(\text{sec}^{-1})$  .  
 $h$  = ثابت بلانك وقيمته تكون  $6.625 \times 10^{-27} \text{ erg. sec.}$   
أو

$$6.625 \times 10^{-34} \text{ J. sec}$$

$N_A$  = عدد أفوجادور (وهو عدد الجزيئات الموجودة في الجزيء الجرامى الواحد من المركب ، ويساوى  $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ، ويمكن التعبير عن التردد  $\nu$  بالعلاقة :

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (15)$$

$$\text{حيث } c = \text{سرعة الضوء} = 2.998 \times 10^{10} \text{ cm/sec}$$

$$\lambda = \text{الطول الموجي معبراً عنه بالسنتيمتر (cm)}$$

ويمكن كتابة القانون السابق على الصورة التالية :

$$E = N_A h \frac{c}{\lambda} \text{ ergs mol}^{-1} \quad (16)$$

وبالتعويض عن قيم الثوابت  $N_A$  ،  $h$  ،  $c$  ، نحصل على قيمة الطاقة  $E$  مقدرة بالإرج لكل مول ، أو بالكيلوسعر/مول

$$E = \frac{N h c}{\lambda} \quad (17)$$

$$= \frac{(6.025 \times 10^{23}) (6.625 \times 10^{-27}) (2.998 \times 10^{10})}{\lambda}$$

$$\quad (18)$$

$$= \frac{1.196 \times 10^{16}}{\lambda} \text{ egrs mole}^{-1} \quad (19)$$

$$= \frac{2.859 \times 10^5}{\lambda} \text{ kcal mole}^{-1} \quad (20)$$

والقيمة السابقة لـ  $E$  هي أينشتاين واحد من الإشعاع ، الذى طوله الموجى هو  $\lambda$  .

نتبين من هذه العلاقة أن الطاقة الممتصة لكل مول تقل بزيادة الطول الموجى للضوء الممتص ، أو بمعنى آخر .. فإن الطاقة  $E$  تتناسب تناسباً عكسياً مع طول موجة الشعاع الممتص ؛ أى إن :

$$E \propto \frac{1}{\lambda} \quad (21)$$

**منتج الكم أو كفاءة الكم :**

ينطبق قانون المكافئ الكيميائى الضوئى على العمليات الأرية الكيميائية الضوئية فقط ؛ بمعنى أنه نتيجة امتصاص الضوء ، ينحل جزيء واحد فقط من المتفاعلات دون دخول النواتج فى تفاعلات أخرى .

ويتضمن قانون أينشتاين التفاعلات الثانوية والتحولت الإشعاعية وغير الإشعاعية ، إلى جانب العمليات الأولية، ويسبب ذلك إعاقاة لتطبيق العلاقة البسيطة بين عدد الجزيئات الناتجة من التفاعل وعدد الفوتونات الممتصة، وهى 1 : 1

وننتج العمليات الكيميائية الضوئية يعبر عنها بما يسمى منتج الكم أو كفاءة الكم للتفاعل المدروس ، وهى عبارة عن عدد مولات المتفاعلات المستهلكة أو النواتج المتكونة لكل أينشتاين من الشعاع الممتص ، ويرمز لها عادة بالرمز  $\phi$ .

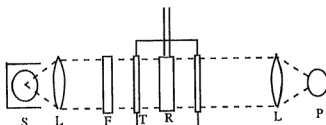
$$\phi = \frac{\text{No. of molecules reacting}}{\text{No. of einsteins absorbed}} \quad \dots (22)$$

$$\phi = \frac{\text{عدد الجزيئات المتفاعلة}}{\text{عدد الأينشتاينات الممتصة}} \quad \dots (23)$$

ويوضح الشكل (12 - 1) تجربة لدراسة التفاعل الكيميائى الضوئى ، وفيه يمرر الضوء الصادر من مصدر ضوئى خلال مونوكروماتور ، وهو يعطى ضوءاً ذا طول موجى موحد . يدخل الضوء الآتى من المونوكروماتور إلى خلية التفاعل والمحتوية على خليط التفاعل ، ويصطدم جزئى الضوء النافذ (والذى لم يمتص بمخلوط التفاعل) بالكاشف ، وفى الغالب يكون هو الترموبيل .

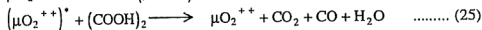
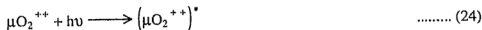
وتقاس شدة الضوء مرة والخلية فارغة ، وأخرى وهى محتوية على مخلوط التفاعل . ويمكن استخدام الخلية الكهروضوئية ككاشف ، ولكنها يجب أن تعابر لكل تردد مستخدم .

ويستخدم الأكتينومتر الكيميائى غالباً فى قياس شدة الضوء . وفى الأكتينومتر هناك تفاعل كيميائى معروف سلوكه الكيميائى الضوئى ، والتفاعل المستخدم هو انحلال حمض الأكساليك فى وجود كبريتات اليورانيل .



الشكل (12 - 1) : جهاز القياسات الضوئية .

ويمكن كتابة معادلة التفاعل فى الصورة التالية :



ويُقاس تركيز حمض الأكساليك بمعيارته بمحلول برمنجنات البوتاسيوم . وقد وجد أن منتوج الكم لهذا التفاعل يصل إلى 0.5 . ويلاحظ أن قانون المكافئ الكيميائي الضوئي ينطبق فقط على العمليات الأولية للتفاعل الكيميائي ؛ حيث يكون منتوج الكم في بعض الحالات النادرة مساوياً للوحدة ، وفي الحقيقة تتراوح قيمة  $\phi$  بين الصفر ،  $10^5$  .

مثال (1):

في تفاعل إضافة البروم لحمض السيناميك ، وجد أن الضوء المستخدم في التجربة ذات طول موجي قدره 4358 أنجستروم عند  $30^\circ\text{C}$  . وشدة الضوء تصل إلى 14.000 إرج / ثانية . حدث انخفاض في تركيز البروم مقداره 0.075 مليمول خلال تعرض مخلوط التفاعل للضوء لمدة 1105 ثانية ، وامتص المخلوط 80.1% من الضوء المستخدم .

احسب  $\phi$  للتفاعل .

الحل :

بتطبيق العلاقة :

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

$$= \frac{6.62 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{4.358 \times 10^{-5}}$$

$$= 4.54 \times 10^{-12} \text{ erg / quantum}$$

$$\text{No. of quanta absorbed} = \frac{14.000 \times 0.801 \times 1105}{4.54 \times 10^{-12}}$$

$$= 2.74 \times 10^{18}$$

$$\text{No. of molecules of Br}_2 \text{ reacted} = 7.5 \times 10^{-5} \times \frac{6.02 \times 10^{23}}{45.2 \times 10^{18}}$$

$$(\text{Quantum yield}) \phi = \frac{45.2 \times 10^{18}}{2.74 \times 10^{18}} = 16.5$$

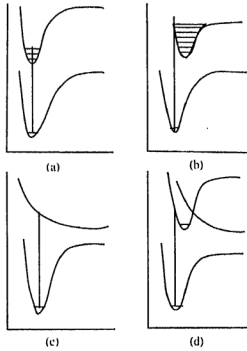
### الأطياف الإلكترونية :

لكل مستوى طاقة إلكتروني عدد من مستويات الطاقة الاهتزازية ، ولكل من المستويات الاهتزازية عدد من مستويات الطاقة الدورانية .

وتكون الطاقة اللازمة لحدوث الانتقال الإلكتروني أكثر من الطاقة اللازمة لحدوث الانتقالات الاهتزازية والدورانية ؛ لذا فالانتقال بين المستويات الإلكترونية قد تصاحبه انتقالات بين مستويات الاهتزاز والدوران . وبما أن عملية الانتقال الإلكتروني تسبب اختلافاً في الترتيب الإلكتروني الكلي في الحالة الخاملة

والحالة المثارة ؛ لذا فمستوى الطاقة الكامنة للحالة المهيجة أو المثارة يقع فوق مستوى الطاقة الكامنة للحالة الخاملة .

وهناك احتمالان للجزئ في الحالة الإلكترونية المثارة : فإما أن يكون بترتيب إلكتروني مستقر ، ويتطلب هذا وجود منخفض في منحنى الطاقة الكامنة للحالة المهيجة الشكل (12 - 2) ، أو أن يكون بترتيب إلكتروني غير مستقر ، ومعنى ذلك عدم وجود منخفض في منحنى الطاقة الكامنة للحالة المهيجة ، لذا فإن الانتقال الإلكتروني إلى الحالة المهيجة غير المستقرة يؤدي إلى تفكك الجزئ مباشرة.

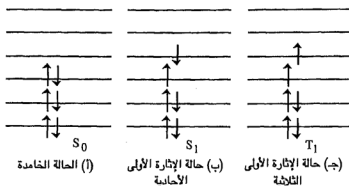


شكل (12 - 2) : ترتيب إلكتروني مستقر وغير مستقر

#### تعددية البرم : Spin multiplicity (s)

تكون الأوربتالات الجزيئية الارتباطية في معظم الجزيئات في الحالة الخاملة ممتلئة ، وتكون الإلكترونات مزبوجة ، ويبرم معاكس كما في الشكل (12-3) .





شكل (12 - 3) : الترتيب الإلكتروني في الحالات المختلفة :

وفي الشكل السابق ، يتضح الترتيب الإلكتروني للحالة الأحادية والحالة الثلاثية لمركب يحتوى على ستة إلكترونات ، ومنه نجد أن مستويات الطاقة المنخفضة هي لأوربتالات الارتباط والثلاثة العليا لأوربتالات ضد الارتباط ، فعند تهيج الإلكترون إلى أوربتال جزيئى فارغ (مضاد للارتباط) ، فإن يرم الإلكترونين في الأوربتالات النصف ممثلة يكون إما باتجاه معاكس أو الاتجاه نفسه (المخطط ب ، ج) .

أما إذا كان يرم الإلكترونين في اتجاهين متعاكسين ، فإن المجال المغناطيسى المتولد من أحد الإلكترونين يبطل المجال المغناطيسى المتولد من قبل الإلكترون الثانى ، والنتيجة هي عدم وجود أى تفاعل مع المجال المغناطيسى الخارجى . وهذه الحالة يطلق عليها الحالة الأحادية (single state) : لوجود طريقة واحدة فقط لتفاعل الإلكترونين مع المجال المغناطيسى .

أما في الحالة التي يكون فيها يرم الإلكترونين في الاتجاه نفسه ، فإن تفاعل المجال المغناطيسى لأحد الإلكترونين مع المجال المغناطيسى للإلكترون الآخر يمكن أن :

- (1) يزيد من المجال المغناطيسى الخارجى .
- (2) يضعف المجال المغناطيسى الخارجى .
- (3) يعطل أحدهما الآخر ، ويطلق على حالة من هذا النوع بالحالة الثلاثية (Triplet state) .

ويكون مستوى الطاقة للحالة الثلاثية دائماً أقل من مستوى الطاقة للحالة الأحادية ، ويرجع ذلك إلى بعد الإلكترونين عن بعضهما البعض : الأمر الذى يؤدى إلى نقصان التنافر الإلكتروني بينهما .

### تبديد طاقة الإثارة (أو التهيج)

#### Dissipation of excitation energy

هناك عدة منافذ أمام الجزيئ المهيج ( $A^*$ ) ، يمكن بواسطة أى منها أن يفقد طاقة التهيج التى حصل

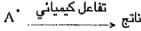
عليها في العملية الكيميائية الضوئية الأولية :



(26) .....

ومن هذه المناقذ :

### (1) التفاعل الكيميائي :



(27) .....

يمثل التفاعل الكيميائي إحدى السبل ، التي يمكن بواسطتها أن يفقد الجزيء المهيج طاقة تهيجه ، ويتم ذلك إما بتحول  $A^*$  مباشرة إلى ناتج التفاعل ، أو أن الجزيئات المهيجة تنتج شقوقاً حرة ، تؤدي إلى التغير الكيميائي ، من خلال عمليات حرارية ثانوية.

### (2) انتقال الطاقة :



(28) .....

يمكن تحت شروط معينة وبعملية تصادم أن تنتقل طاقة إثارة الجزيء إلى جزيء آخر غير مثار (خامد) B . بفرض تكوين جزيء مهيج (B) ، وبذلك يزول التهيج من الجزيء (A) ، والشروط المطلوبة لحدوث هذا الانتقال هي :

(أ) أن يكون مستوى الطاقة للجزيء المهيج  $B^*$  أقل من مستوى الطاقة للجزيء المهيج  $A^*$  .

(ب) أن تتم العملية خلال فترة عمر  $A^*$  .

إذا كان الغرض من عملية انتقال الطاقة هو التخلص من طاقة تهيج الجزيء  $A^*$  بواسطة الجزيء B ، فيطلق على هذه العملية عملية إخماد (Quenching process) ويمثل الجزيء B في هذه الحالة المُخْمَد Quencher ، ويرمز له بالرمز (Q) .

أما إذا كان الغرض هو الحصول على جزيء مهيج ، مثل  $B^*$  بطريقة غير مباشرة (أي دون تعريض الجزيء B لأشعة الضوء) ؛ بسبب عدم كفاءة إنتاج الجزيء المهيج  $B^*$  بطريقة الإشعاع المباشر ، فيطلق على هذه العملية عملية التحسس Sensitization ، ويدعى الجزيء الواهب للطاقة في هذه الحالة بالمحسس sensitizer .

### (3) العمليات الفيزيائية الضوئية :

إن هذه العمليات لا تؤدي إلى تغير كيميائي ، ولكن يمكن بواسطتها أن تتخلص الجزيئات المهيجة إلكترونياً من طاقة الإثارة .

والعمليات الفيزيائية الضوئية نوعان :

(أ) عمليات يصاحبها إشعاع ضوء ويطلق عليها حينذاك بالعمليات الإشعاعية .

(ب) عمليات لا يصاحبها إشعاع ضوء ، وتعرف بالعمليات اللا إشعاعية :

## (أ) العمليات الإشعاعية :



تحدث هذه العمليات نتيجة رجوع الجزيء المهيج  $A^*$  إلى حالته المخفضة  $A_0$  ، وفقدانها لطاقة الإثارة على هيئة ضوء ( $h\nu$ ) . ويطلق على الانبعاث الضوئي نتيجة انتقال الجزيء المهيج من مستوى الاهتزاز الصغرى لحالة التهيج الأولى الأحادية ( $S_1^0$ ) ، وذلك إلى الحالة الإلكترونية المخفضة  $S_0^V$  ، وتسمى هذه الظاهرة بالفلورة :



في حين يطلق على الضوء المنبعث نتيجة رجوع الجزيء المهيج من مستوى الاهتزاز الصغرى لحالة التهيج الأولى الثلاثية  $T_1^0$  ، إلى الحالة الإلكترونية المخفضة  $S_0^V$  بالفسفرة :



الملاحظ أن عملية الفلورة تحدث بين حالتين بالتعددية نفسها [أحادية إلى أحادية]



بينما تحدث الفسفرة بين حالتين مختلفتين في التعددية [ثلاثية إلى أحادية]



يعتمد احتمال الانتقال الإلكتروني بين حالتين على تعددية هاتين الحالتين ؛ فيكون الاحتمال كبيراً بين حالتين بالتعددية نفسها ، ويكون الاحتمال بسيطاً بين حالتين مختلفتين في التعددية ؛ لذا يكون طيف الفلورة ذا شدة عالية مقارنة بطيف الفسفرة ، وكذا يكون طول عمر الفسفرة الذي يتراوح بين ( $10^{-3}$  ثانية - عدة دقائق) أطول من عمر الفلورة التي تتراوح بين ( $10^{-10}$  -  $10^{-6}$  sec) .

## (ب) العمليات غير الإشعاعية :



يمكن للجزيء المثار أن ينتقل إلى مستوى إلكتروني أدنى ، دون أن يصاحب ذلك أى انبعاث إشعاعي . ويفقد الفائض من الطاقة (إلكترونية - اهتزازية - دورانية) على هيئة حرارة ؛ لذا يطلق على أى عملية من هذا النوع عملية غير إشعاعية .

وهناك نوعان من العمليات غير الإشعاعية:

(1) العمليات التي تحدث بين حالتين بالتعددية نفسها :

ويطلق عليها التحول الداخلي ، وكمثال على ذلك : التحول الإشعاعي من ( $S_1^0$ ) ، إلى مستوى اهتزاز

مهيّج للحالة الخاملة ، طبقاً للمعادلة :

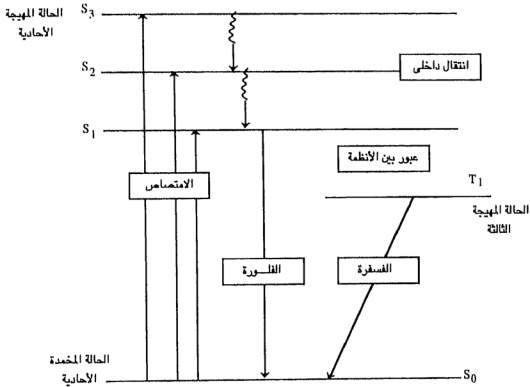
$$S_1^0 \longrightarrow S_1^v \quad \dots\dots\dots (33)$$

(2) العمليات التي تحدث بين حالتين مختلفتين في التعددية

مثل العبور غير الإشعاعي من الحالة  $S_1^0$  ، إلى مستوى اهتزازي مهيج للحالة المثارة الأولى الثلاثية :

$$S_1^0 \longrightarrow T_1^v \quad \dots\dots\dots (34)$$

وتسمى هذه العمليات غير الإشعاعية بعملية العبور بين المنظومات ، ويمكن توضيح جميع العمليات الفيزيائية الضوئية الرئيسية ومستويات الطاقة بالخطط المبين ، والذي يطلق عليه مخطط جوبولنسكى ، والمبين في الشكل (5 - 12) .



شكل (12 - 4) : مخطط جوبولنسكى .

عمر الحالة المهيجة ، منتج كم الفلورة ، منتج كم الفسفرة

إذا كانت الفلورة هي الطريقة الوحيدة التي يتخلص بها الجزيء المثار من طاقة الإثارة في عملية إخماد، فإن عمر الإشعاع  $\tau_0$  يساوى مقلوب ثابت السرعة لعملية الفلورة الأحادية الجزيئية  $K_f$

$$\tau_0 = 1/K_f \quad \dots\dots\dots (35)$$

ويتساوى  $\tau_0$  (عمر الحالة المهيجة نظرياً) مع  $\tau$  (المعين عملياً) ، عندما يكون منتج كم الفلورة  $\phi_f$

يساوى الوحدة

$$\tau = \phi_f \tau_0 \quad \dots\dots\dots (36)$$

وعندما تتم عملية الإخماد بكثير من طريقة ، فإن العمر الفعلى  $\tau$  يساوى مقلوب مجموع ثوابت السرعات المشاركة فى عملية الإخماد ، كما فى المعادلة التالية :

$$\tau = \frac{1}{\sum_i K_i} \quad \dots\dots\dots (37)$$

وفى الحالة التى تتعدد فيها طرق إخماد الجزيء المهيج .. فإن  $\phi_f$  يكون أقل من الواحد ، و  $\tau$  أقصر من  $\tau_0$  ، ويعرف  $\tau$  بالزمن المستغرق فى تقلص عدد الجزيئات التى تمثل الحالة المثارة إلى  $\frac{1}{e}$  من قيمتها الابتدائية .

ولكى نفهم معنى  $\tau$  بصورة أكثر وضوحاً وحساب منتج كم الفلورة  $\phi_f$  ، يمكن دراسة حركية العمليات التى تشارك فى إخماد الحالة المهيجة ( $S_1$ ) مباشرة ، بعد انتهاء عملية الإثارة .

وهذه العمليات إضافة إلى عملية تكوين ( $S_1$ ) تكون :



حيث  $I_0$  هى سرعة امتصاص الضوء بالأينشتاين/لتر . ثانية ، و  $K_f$  ثابت سرعة الفلورة ، و  $K^S$

ثابت سرعة لعملية أحادية الجزيئية من الحالة  $S_1$  كما فى المعادلتين التاليتين :

$$\frac{d[S_1]}{dt} = I_0 \quad \dots\dots\dots (44)$$

$$= \frac{d[S_1]}{dt} = [K_f + K_1^s + K_2^s + K_3^s + K_Q^s][Q][S_1] \quad (45) \dots\dots$$

ويمكن كتابة المعادلة السابقة (45) كما يلي :

$$\frac{-d[S_1]}{dt} = \sum_i K_i^s [S_1] \quad (46) \dots\dots\dots$$

$$\sum_i K_i^s = K_f + K_1^s + K_2^s + K_3^s + K_Q^s [Q] \quad (47) \dots\dots$$

ويمكن تطبيق نظرية ثبات الحالة (steady state) على هذه العمليات .

وإذا كان الإشعاع ثابتاً ، وبتطبيق نظرية ثبات الحالة على  $[S_1]$  ، ينتج أن :

$$I_0 = \sum_i K_i^s [S_1] \quad (48) \dots\dots\dots$$

أو أن :

$$[S_1] = \frac{I_0}{\sum_i K_i^s} \quad (49) \dots\dots\dots$$

ويعرف منتج كم الفلورة  $\phi_f$  كما يلي :

$$\phi_f = \frac{\text{سرعة الفلورة}}{\text{سرعة امتصاص الضوء}} = \frac{K_f[S_1]}{I_0} \quad (50) \dots\dots\dots$$

وتكون  $(\phi_f)_Q$  كالتالى :

$$(\phi_f)_Q = \frac{K_f}{\sum_i K_i^s} \quad (51) \dots\dots\dots$$

حيث  $(\phi_f)_Q$  منتج كم الفلورة فى وجود المخدم ، ومن المعادلتين السابقتين نحصل على :

$$(\phi_f)_Q = \frac{\tau}{\tau_0} \quad (52) \dots\dots\dots$$

وفى حالة عدم حدوث أى تفاعل كيميائى ، وعدم وجود Q فإن :

$$\phi_f = \frac{K_f}{K_f + K_1^s + K_2^s} \quad (53) \dots\dots\dots$$

ويقسمة المعادلتين (50) ، (51) نحصل على :

$$\frac{\phi_f}{\phi_f(Q)} = \frac{K_f + K_1^s + K_2^s + K_Q^s [Q]}{K_f + K_1^s + K_2^s} \quad \text{..... (54)}$$

$$= 1 + \frac{K_Q^s}{K_f + K_1^s + K_2^s} [Q] \quad \text{..... (55)}$$

حيث  $\phi_f$  = منتج كم الفلورة .

،  $\phi_f(Q)$  = منتج كم الفلورة في وجود المخدم .  
ويمكن كتابة المعادلة السابقة كما يلي :

$$\frac{\phi_f}{\phi_f(Q)} = 1 + K_Q^s \tau [Q] \quad \text{..... (56)}$$

$$\tau = \frac{1}{K_f + K_1^s + K_2^s} \quad \text{حيث إن (57) .....}$$

والذي يمكن قياسه في حالة عدم وجود المخدم  $[Q]$  .

ويمكن حساب  $K_Q^s$  من ميل المستقيم الناتج من رسم العلاقة بين  $\phi_f / \phi_f(Q)$  ضد تركيز المخدم  $[Q]$

بالنسبة للجزئ في حالة الإثارة  $T_1$  ، توجد عدة عمليات لإخماد الجزئ المهييج ، ومن هذه العمليات

مايلي :



حيث  $K_p$  ثابت سرعة الفسفرة ، و  $K^i$  ثابت سرعة عملية أحيائية الجزئية من الحالة  $T_1$   
ويمكن اشتقاق معادلة منتج كم الفسفرة  $[Q_p]$  من حركية العمليات المبينة أعلاه.  
يعرف منتج كم الفسفرة كما في المعادلة :

$$\phi_p = \frac{\text{سرعة الفسفرة}}{\text{سرعة امتصاص الضوء}} \quad \text{..... (62)}$$

وبالتعويض عن سرعة الفسفرة وسرعة امتصاص الضوء ، نحصل على :

$$\phi_p = \frac{K_p [T_1]}{\sum_i K_i^s [S_i]} \quad (63) \dots\dots\dots$$

ويتطبيق نظرية حالة الثبات ، فإن سرعة تكوين  $[T_1]$  تكون مساوية لسرعة استهلاك  $[T_1]$  : أى إن:

$$K_i^s [S_i] = \sum_j K_j^s [T_1] \quad (64) \dots\dots\dots$$

حيث إن :

$$\sum_j K_j^s = K_p + K_d^s + K_s^s + K_Q^s [Q] \quad (65) \dots\dots\dots$$

بإعادة ترتيب المعادلة (63) ، نحصل على العلاقة التالية :

$$\frac{[T_1]}{[S_i]} = \frac{K_i^s}{\sum_j K_j^s} \quad (66) \dots\dots\dots$$

وبالتعويض فى المعادلة (62) ، عن قيم  $\left[ \frac{[T_1]}{[S_i]} \right]$  ، نحصل على :

$$\phi_p = \frac{K_p}{\sum_j K_j^s} \cdot \frac{K_i^s}{\sum_j K_j^s} \quad (67) \dots\dots\dots$$

ويقسمة المعادلة (62) على (49) ، نحصل على النسبة بين منتج كم الفسفرة إلى منتج كم الفلورة:

$$\frac{\phi_p}{\phi_f} = \frac{K_i^s K_p}{\sum_j K_j^s K_f} \quad (68) \dots\dots\dots$$

فى بعض المركبات الكيميائية ، تكون عملية الفسفرة هى الطريق الوحيد لإخماد الجزيء فى الحالة  $T_1$ .

### الكيمياء الضوئية التجريبية : Experimental photochemistry

تتركز الدراسات التجريبية على فرعين ، هما :

(أ) تخليق مركبات كيميائية جديدة .

(ب) تعيين ميكانيكية التفاعل الكيميائى الضوئى .

#### (أ) تخليق مركبات كيميائية جديدة

لاختيار مصدر ضوئى ملائم ، لابد من دراسة وتحليل طيف الامتصاص للمادة المتفاعلة .

بعد اختيار الضوء المناسب ، تتعرض المادة المتفاعلة أو المحلول المتفاعل للإشعاع الضوئى فى جهاز

كالمبين بالشكل (12 - 6) ، لمدة زمنية معينة ؛ حتى نحصل على أعلى ناتج من المادة المراد تخليقها . تفضل



المادة المتكونة بالطرق الكيميائية أو الفيزيائية أو كليهما ، ويجب إجراء التفاعل عند درجة الحرارة المناسبة ، وكذا اختيار المذيب المناسب .

يلاحظ أن المادة المتفاعلة تحيط بمصدر الإشعاع الضوئي ؛ لذا يجب أن يكون الوعاء مزودج السطح ومصنوعاً من مادة ، تسمح بمرور الضوء المستخدم ، مثل : البايركس العادى أو الكوارتز . وهناك طريقة إضاءة أخرى ، وهى إحاطة وعاء التفاعل بمصدر الضوء من جميع الجهات ، ويشترط خلو وسط التفاعل من الأكسوجين ، وأن تكون المواد خالية من الأكسوجين ، والسبب هو أن الأكسوجين المتواجد فى الحالة الثلاثية لديه قابلية للتفاعل مع الحالات الإلكترونية المهيجة للجزئ المتفاعل ، أو التفاعل مع الشقوق الحرة المتكونة فى أثناء التفاعل .

يضاف إلى ذلك أن الأكسوجين يمتص الضوء الذى طول موجته يقل عن 200nm ، ويتفكك إلى ذرات:



وقد تتفاعل ذرة أكسوجين مع جزئ أكسوجين ، مكونة جزئ أوزون :



وتحدث هاتان العمليتان فى درجة حرارة سائل النيتروجين ( $-196^\circ\text{C}$ ) ويكون امتصاص الأوزون ضعيفاً فى المنطقة المرئية ، قريباً من 600 nm ، وقوياً فى منطقة الأشعة فوق البنفسجية (أقل من 320 nm) ، ويتفكك الأوزون نتيجة امتصاصه فى أى من المنطقتين معطياً جزئ أكسوجين + ذرة أكسوجين



## (ب) تعيين ميكانيكية التفاعل :

يتطلب ذلك إضافة إلى ما سبق :

- (1) تحديد المواد الناتجة من التفاعل بالطرق الكيميائية والطيفية وتعيينها كيمياً .
- (2) الكشف عن أية عملية فلورة أو فسفرة ، وقياس عمر كل منها .
- (3) تعيين منتجات كم كل من ناتج التفاعل وعملية الفلورة والفسفرة .
- (4) أثر ظروف التجربة [الحرارة - التركيز - شدة الضوء - نوع المذيب] على منتجات الكم .
- (5) تحديد المواد الوسيطة الفعالة المتكونة خلال التفاعل ، وذلك باستعمال بعض الطرق الخاصة بذلك ، مثل : طريقة التطل الضوئى الوميضى .

- (6) قياس سرعة تكوين النواتج ، وسرعة اختفاء التفاعلات ، وتأثير شدة الضوء على كل منها .

ويتكون الجهاز المستخدم من عدة أجزاء ، هى :

- (A) مصدر ضوئى ومنه أنواع متعددة ومتباينة الشدة ، ومن المفضل أن يشع ضوءاً بطول موجة واحدة أو أكثر ، ومن المصادر الضوئية المعروفة :
- (1) مصباح زئبقي بضغط منخفض ، وهو مصدر ضوئى متوسط الشدة يشع ضوءاً ، معظمه بطول موجى 253.9 nm ، وآخر بطول موجى 185 nm .

(2) مصباح زئبقى بضغظ متوسط ، وهو مصدر ضوئى قوى ، يشع ضوءاً يمتد من 240 nm ، حتى المنطقة المرئية .

(B) غلاف للوقاية من خطر الإشعاع ، ولعدم السماح بدخول ضوء آخر من الخارج .

(C) عدسة لامة ؛ لأجل الحصول على أشعة متوازية .

(D) مرشح أو مونوكروماتور ؛ لغرض الحصول على ضوء بطول موجى واحد ، أو حزمة ضوئية ضيقة .

والمرشحات أنواع ، منها : الزجاجية ، ومنها المصنوع من محاليل بعض المواد الكيميائية ، أما المونوكروماتور فيكون منشوراً .

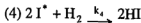
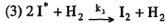
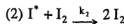
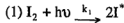
(E) شق طولى .

(F) شبك أمامى وآخر خلفى ، مصنوع من مادة ، تسمح بمرور الضوء المستخدم ، وهو مصنوع من

الزجاج العادى ، وهو يسمح بمرور الضوء .

## أسئلة ومسابائل عامة

- 1 - في تفاعل كيميائي ضوئي بين  $H_2$  ،  $Br_2$  كان عدد الفوتونات الممتصة لكل ثانية هو  $3.2 \times 10^{17}$  فوتون . وكان زمن التعرض للضوء هو 1200 s ، أظهر التحليل أن  $6 \times 10^{-6}$  mole من HBr قد تكونت . احسب منتج الكم لتكوين HBr .
- 2 - وجد أن منتج الكم لتحلل يوديد الهيدروجين ضوئيا هو 2 . كم عدد الجزيئات من HI لكل واحد كيلو جول من الطاقة الإشعاعية الممتصة ، يمكن أن تتفكك بالأشعة فوق البنفسجية عند 253.7 nm ؟
- 3 - تم تعريض كمية من غاز تحت ضغط  $12.53 \text{ Nm}^{-2}$  ودرجة  $83^\circ\text{C}$  للإشعاع لمدة 20.5 h ، إذا كانت كمية كوانتا الضوء الممتصة لكل ثانية هي  $9.95 \times 10^{10}$  quanta . احسب عدد مولات الغاز المنحل إذا كان منتج الكم يساوي واحداً .
- 4 - وجد أن اتحاد الهيدروجين وبخار اليود في تفاعل كيميائي ضوئي عند 480 K يتبع الميكانيكية التالية :

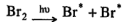


أثبت أن معادلة السرعة أو قانون السرعة للتفاعل يتبع المعادلة التالية :

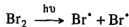
$$\frac{d[HI]}{dt} = \frac{2 I_{abs} K_4 [H_2]}{K_2 [I_2] + K_3 [H_2]}$$

على اعتبار أن  $K_4 \gg K_3$  ، وأن  $I_{abs}$  هي شدة الضوء الممتص .

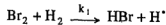
- 5 - على اعتبار أن ميكانيكية التفاعل الضوئي الناشئ عن اتحاد الهيدروجين مع البروم يكون نفسه في التفاعل الحراري ماعدا خطوة التنشيط الأولى تكون كالتالي :



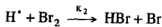
اشتق تعبيراً عن سرعة تكوين بروميد الهيدروجين ، مع العلم بأن ميكانيكية التفاعل كالتالي :



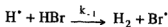
chain intiation (1)



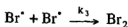
chain propagation (2)



chain propagation (3)



chain inhibition (4)



chain termination (5)



## قائمة المصطلحات



## Glossary قائمة المصطلحات

### A

Absorption	امتصاص
Acetic acid	حمض الخليك
Acidic property	الخاصية الحمضية
Acidic solution	المحلول الحمضي
Acidity	الحمضية
Activity	فعالية (نشاط)
Activity Coefficient	معامل الفعالية (النشاط)
Adiabatic expansion	التمدد الأدياباتي
Adiabatic process	العملية الأدياباتية
Adsorption	الادمصاص
Adsorption from solutions	الادمصاص على المحاليل
Alkalinity	القلوية
Alloys	السبائك
Ampere	أمبير (وحدة قياس شدة التيار الكهربى)
Anti logarithms	مقلوب اللوغاريتم
Aqueous solution	محلول مائى
Atmosphere	جو
Atomic mass	كتلة ذرية

### B

Backward reaction	تفاعل خلفى
Basicity	القاعدية
Basic solutions	محاليل قاعدية
Bimolecular reaction	تفاعل ثنائى الجزيئية
Boiling point	نقطة الغليان
Bond energy	طاقة الرابطة
Brownian movement	حركة برونانية
Buffer solutions	المحاليل المنظمة

## C

Calorimeter	المسعر
Catalysed reactions	تفاعلات محفزة
Catalysis	الحفز
Catalyst	العامل الحفاز (المساعد)
Cation	كاتيون
Cationic	كاتيوني
Celsius scale	تدرج سيلسيوس (مئوي)
Chemical equilibrium	اتزان كيميائي
Chemical formula	صيغة كيميائية
Chemical reaction	تفاعل كيميائي
Closed system	نظام مغلق
Coagulation	تجلط
Colligative properties	خواص تجميعية (مجمعة)
Colloidal solutions	محاليل غروية
Common ion effect	تأثير الأيون المشترك
Completely miscible	تامة الامتزاج (ممتزجة تماماً)
Complex ions	أيونات مترابطة
Conductivity	التوصيل
Conductivity ratio	نسبة التوصيل
Conductor	موصل
Conjugate	مقترن
Conservation of energy principle	مبدأ بقاء الطاقة
Constant pressure	ضغط ثابت
Constant volume	حجم ثابت
Covalent bond	رابطة تساهمية
Coulomb	كولوم
Cyclic process	عملية دائرية (مغلقة)
Cyclotron	سيكلوترون
Cylinder	أسطوانة



## D

Decay	انحلال
Decrease	يقل (ينخفض)
Decreasing of freezing point	انخفاض في نقطة التجمد
Degree of dissociation	درجة التفكك
Degrees of freedom	درجات الحرية (الطلاقة)
Deviation	حيود
Diffusion	انتشار
Dilute solution	محلول مخفف
Dissociation	تفكك
Dissolve	يذوب
Distribution	توزيع
Dynamic equilibrium	اتزان ديناميكي (حركي)
Dyne	وحدة (القوة)

## E

Electric properties	خواص كهربية
Electrochemistry	كيمياء كهربية
Electrode	إلكترود
Electrolysis	تحليل كهربى
Electrolyte conductors	موصلات كهربية
Electrolytic conducting	توصيل كهربى
Electromotive force	القوة الدافعة الكهربائية
Electronic waves	موجات إلكترونية
Emulsion	استحلاب
End point	نقطة النهاية (التعادل)
Endothermic	ماص للحرارة
Endothermic reaction	تفاعل ماص للحرارة
Enthalpy	إنتالى (المحتوى الحرارى)
Entropy	إنتروپى (دالة لقياس عشوائية النظام)
Equivalent conductance	التوصيل المكافئ

Eutectic point	نقطة إيوكتيكية
Excited state	حالة مثارة
Exothermic	طارد للحرارة
Exothermic reaction	تفاعل طارد للحرارة
Experimental photochemistry	الكيمياء الضوئية التجريبية
Expansion	التمدد
Extensive properties	خواص خارجية
Extraction	استخلاص

## F

Fahrenheit scale	تدريج فهرنهايت
Final state	الحالة النهائية (الأخيرة)
First Law of thermodynamics	القانون الأول للديناميكا الحرارية
First order reaction	تفاعل أحادي الرتبة
Forward reaction	تفاعل أمامي
Free energy	طاقة حرة
Frequency	التردد

## G

Galvanic Cells	خلايا جلفانية
Gaseous media	أوساط غازية
Gaseous state	الحالة الغازية
Graphical method	الطريقة البيانية
Ground state	الحالة المستقرة

## H

Half Cell	نصف خلية (إلكتروليت مغمووس في محلول أحد أملاحه)
Half life period	فترة نصف العمر
Heat	حرارة
Heat capacity	السعة الحرارية
Heat content	المحتوى الحرارى

Heat of combustion	حرارة الاحتراق
Heat of formation	حرارة التكوين
Heat of hydrogenation	حرارة الهدرجة
Heat of fusion	حرارة الانصهار
Heat of neutralization	حرارة التعادل
Heat of solution	حرارة الذوبان
Heat of reaction	حرارة التفاعل
Heat of sublimation	حرارة التسامي
Heat of vaporization	حرارة التبخير
Hess's Law of constant heat sum.	قانون هيس للحاصل الحرارى الثابت
Heterogeneous	غير متجانس
Heterogeneous catalysis	حفز غير متجانس
Homogeneous	متجانس
Homogeneous catalysis	حفز متجانس
Homogeneous media	أوساط متجانسة
Hydrolysis	التميؤ
Hydrolysis method	طريقة التميؤ

# I

Ideal engine	آلة مثالية
Ideal gas	غاز مثالى
Ideal solution	محلول مثالى
Immiscible liquids	سوائل عديمة الامتزاج
Indicators	الأدلة
Initial state	الحالة الابتدائية
Intensive properties	خواص داخلية
Internal energy	طاقة داخلية
Ionic dissociation	تفكك أيونى
Ionic product of water	الحاصل الأيونى للماء
Ionization constant	ثابت التاين
Ionize	يتاين

Isobaric process	عملية أيزوبارية
Isochoric process	عملية أيزوكلورية
Isothermal expansion	تمدد أيزوثيرمالى
Isothermal process	عملية أيزوثيرمالية
Irreversible process	عملية غير عكسية
Irreversible reaction	تفاعل غير عكسى

## J

Joule	جول (وحدة من وحدات الطاقة)
-------	----------------------------

## K

Kelvin	كلفن
Kinetic chemistry	الكيمياء الحركية

## L

La Voisier & La Place Law	قانون لافوازييه - لابلاس
Le Chatelier principle	مبدأ لوشاتيليه
Length	طول
Liophilic	كارهة الماء
Liophobic	محببة الماء

## M

Mass	كتلة
Mass number	عدد الكتلة
Maximum work	الشغل الأقصى
Mechanical work	الشغل الميكانيكى
Medium	وسط
Metallic conductors	موصلات معدنية
Molality	المولالية
Molal solution	المحلول المولالى
Molarity	المولارية
Molar solution	المحلول المولارى
Molar volume	الحجم المولارى
Mole	مول

Molarity	جزيئية
Mole fraction	كسر جزيئي
Miscible	يمتزج

## N

Negative deviation	حيود سالب
Negative pole	قطب سالب
Negative value	قيمة سالبة
Neutron	نيوترون
Neutral solution	محلول متعادل
Neutralization	تعادل
Newton	نيوتن (وحدة طاقة)
Non - electrolyte	لا إلكتروليت
Non - ideal solution	محلول غير مثالي
Normal	عياري
Normality	عيارية
Normal solution	محلول عياري
Number of molecules	عدد الجزيئات

## O

Ohm's Law	قانون أوم
Feul	خلايا الوقود
One component system	نظام أحادي المكون
Open system	نظام مفتوح
Order of reaction	رتبة التفاعل
Osmotic pressure	الضغط الأسموزي
Osmsis	أزموزية
Ostwald's Law	قانون أوستفالد
Oxidation	أكسدة
Oxidation method	طريقة الأكسدة
Oxidation number	رقم الأكسدة (التأكسد)
Oxidation state	حالة الأكسدة

## P

Pair of electrons	زوج من الإلكترونات
Parachor	الباراكور
Path	مسار
Partial pressure	ضغط جزئي
pH	الرقم (الأس) الهيدروجيني
Phase	طور (صنف)
Phase equilibrium	اتزان صنفى
Phase rule	قاعدة الصنف
Photochemistry	الكيمياء الضوئية
Photoelectric	كهروضوئى
Photo properties	خواص ضوئية
Photosynthesis	تمثيل ضوئى - تخليق ضوئى
Physical properties	خواص طبيعية
Physical quantity	كمية ضوئية
POH	الرقم (الأس) الهيدروكسيلي
Polymerization	بلمرة
Positive deviation	حيود إيجابى (موجب)
Positive value	قيمة موجبة
Precipitation	ترسيب
Pressure	ضغط
Products	نواتج
Proton	بروتون (جسيم ذو شحنة موجبة يوجد داخل نواة الذرة)
Pure water	ماء نقى
Purification	تنقية

## Q

Quantum	وحدة كم
Quensher	مخمّد
Quenshing process	عملية إخماد

## R

Radiation	إشعاع
Radioactive	مشع
Radiochemistry	كيمياء إشعاعية
Raoult's Law	قانون راؤول
Reactants	مواد متفاعلة (متفاعلات)
Reducing agent	عامل مختزل
Reduce	يختزل
Reduction	اختزال
Reduction - oxidation reaction	تفاعل الأكسدة - الاختزال
Reduction potential	جهد الاختزال
Resin	راتنج
Resistance	مقاومة
Resonance energy	طاقة الرنين
Reversible reaction	تفاعل عكسي

## S

Salt bridge	قنطرة ملحية
Saturated solution	محلول مشبع
Secondary	ثانوي
Second order reaction	تفاعل ثنائي الرتبة
Sensitization	حساسية
Sensitizer	حساس
Solubility process	عملية الذوبانية
Solubility product	حاصل الإذابة
Solute	مذاب
Solution (s)	محلول (محاليل)
Solvent	منيب
Specific heat	حرارة نوعية
Spontaneous reaction	تفاعل تلقائي
Spontaneity	تلقائية

Spreading coefficient	معامل الانتشار
Stability constant	ثابت الاستقرار (الثبات)
Standard	قياسي
Standard conditions	الشروط القياسية
Standard solution	محلول قياسي
State function	دالة الحالة
Strong acid	حمض قوى
Strong base	قاعدة قوية
Substitution method	طريقة التعويض
Super saturated solution	محلول فوق مشبع
Surface energy	طاقة السطح
Surface tension	التوتر السطحي
Surroundings	المحيطات
System	نظام

## T

Temperature	درجة الحرارة
Tetrahedral	رباعي الأوجه
Time	زمن
Titration	معايرة
Thermal decomposition	تحلل حراري
Thermal equilibrium	اتزان حراري
Thermochemistry	الكيمياء الحرارية
Thermocouple	مزدوج حراري
Thermodynamics	علم الديناميكا الحرارية
Third order reaction	تفاعل ثلاثي الرتبة
Three component system	نظام ثلاثي المكون
Triple bond	رابطة ثلاثية
Triple point	نقطة ثلاثية
Two component system	نظام ثنائي المكون
Type	نوع



## U

Ultraviolet	فوق البنفسجية
Unsaturated	غير مشبع

## V

Valence	تكافؤ
Vant - Hoff	فانت هوف
Vaporization of Liquid	تبخير السائل
Velocity of reaction	سرعة التفاعل
Volume	الحجم
Volumetric analysis	التحليل الحجمي

## W

Water system	نظام الماء
Wave character	خاصية موجية
Wavelength	طول موجة
Wave number	العدد الموجي
Weak acid	حمض ضعيف
Weak base	قاعدة ضعيفة
Weak electrolyte	إلكتروليت ضعيف
Weight	وزن
Wetting	بلل
Work	شغل
Work done	شغل مبذول

## Y

Yield	محصول (ناتج)
-------	--------------



الملاحق



جدول (1)  
وحدات النظام العالمي الأساسية  
Basic SI Units

رمز الوحدة	اسم الوحدة	الكمية الفيزيائية
m	المتر	الطول
Kg	الكيلو جرام	الكتلة
S	الثانية	الزمن
A	الأمبير	التيار الكهربائي
K	كلفن	درجة الحرارة في الديناميكا الحرارية
mol	المول	كمية المادة

جدول (2)  
وحدات مستنبطة من الوحدات الأساسية  
Derived SI Units

رمز الوحدة	اسم الوحدة (الاسم الخاص ورمزه)	الكمية الفيزيائية
$m^2$	متر مربع	المساحة
$m^3$	متر مكعب	الحجم
$Kg.m^{-3}$	كيلو جرام لكل متر مكعب	الكثافة
$m.s^{-1}$	متر لكل ثانية	السرعة
$m.s^{-2}$	متر لكل ثانية تربيع	العجلة
$Kg.m.s^{-2} = J.m^{-1}$	نيوتن (N)	القوة
$N.m^{-2}$	نيوتن لكل متر مربع	الضغط
$Kg.m^2.s^{-2} = N.m$	جول (J)	الطاقة
$Kg.m^2.s^{-3} = J.s^{-1}$	وات (W)	القدرة (قوة كهربية)
A.S.	كولوم (C)	الشحنة الكهربائية
$Kg.m^2.s^{-3}.A^{-1} = J.A^{-1}.s^{-1}$	فولت (V)	فرق الجهد الكهربائي
$Kg.m^2.s^{-3}.A^{-2} = V.A^{-1}$	أوم ( $\Omega$ )	المقاومة الكهربائية
$A^2.S^4.Kg^{-1}.m^{-2} = A.S.V^{-1}$	فاراد (F)	السعة الكهربائية

جدول (3)  
بعض المقاطع الأمامية تبعاً لـ SI

المضاعفات	الرمز	المقطع	المضاعفات	الرمز	المقطع
10	da	ديكا	$10^{-1}$	d	ديسي
$10^2$	h	هكتا	$10^{-2}$	c	سنتي
$10^3$	k	كيلو	$10^{-3}$	m	ميلي
$10^6$	M	ميغا	$10^{-6}$	$\mu$	ميكرو
$10^9$	G	جيجا	$10^{-9}$	n	نانو
$10^{12}$	T	تيرا	$10^{-12}$	p	بيكو
$10^{15}$	P	بيتا	$10^{-15}$	f	فيمتو
$10^{18}$	E	إكسا	$10^{-18}$	a	أتو

جدول (4)  
معاملات التحويل

1 Å	= $10^{-10}$ m.
1 Liter	= $10^{-3}$ m <sup>3</sup> .
1 atm	= 101.325 N.m <sup>-2</sup> .
0 °C	= 273.15°K.
1 erg	= $10^{-7}$ J.
1 Cal	= 4.1840 J.
1 eV	= $1.6022 \times 10^{-19}$ J.
h c	= $1.9865 \times 10^{-23}$ J.cm



جدول (5)  
قيم الثوابت الأساسية

اسم الثابت	الرمز	قيمة الثابت
سرعة الضوء	C	$2.997925 \times 10^{10}$ cm/s $2.997925 \times 10^8$ m/s
ثابت بلانك	h	$6.6262 \times 10^{-27}$ erg.s $6.6262 \times 10^{-34}$ J.s
ثابت بولتزمان	k	$1.38062 \times 10^{-16}$ erg/abs.erg K <sup>-1</sup> $1.38062 \times 10^{-16}$ erg/abs.erg K <sup>-1</sup>
شحنة الإلكترون	e	$4.80325 \times 10^{10}$ esu. $1.60219 \times 10^{-19}$ Coloumb
عدد أفوجادرو	N <sub>A</sub>	$6.022169 \times 10^{23}$ molecules/mol
الثابت العام للغازات	R	$82.055$ cm <sup>3</sup> .atm/abs.mol. $0.082054$ L.atm/abc.mol $8.3134$ J/abs.mol $1.9872$ Cal/abc.mol
ثابت فاراداي	F	$9.64867 \times 10^4$ abs. Coloumb/Eq.wt.
إلكترون فولت	eV	$2.3060 \times 10^4$ Cal/mol

جدول (6)  
بعض الكميات الفيزيائية

الكمية الفيزيائية	الرمز	اسم الوحدة	رمز الوحدة
الطول	$l$	متر	m
الكتلة	M	كيلو جرام	kg
الزمن	t	ثانية	s
التيار الكهربائي	I	أمبير	A
درجة الحرارة الترموديناميكية	T	كلفن	k
كمية المادة	n	مول	mol
شدة الإستضاءة	$I_v$	كانديلا	cd
القوة	F	نيوتن	$N = kg \ m \ s^{-2}$
الضغط	P	.....	$Nm^{-2} = kg \ m^{-1} \ s^{-2}$
الطاقة	H, U, E	جول	$J = Nm = kg \ m^2 \ s^{-2}$
الأنتروبي	S	.....	$J \ K^{-1}$
السرعة	dc/dt	.....	$mol \ m^{-3} \ s^{-1}$
ثابت السرعة	$k_f$	.....	$m^3 \ mol^{-n} \ s^{-1}$
رتبة التفاعل	.....	.....	.....
طاقة التنشيط	$E^*$	.....	$J \ mol^{-1}$
سرعة التصادم	Z	.....	$m^{-3} \ s^{-1}$
منتج الكم	$\phi$	.....	ليس له وحدة
التردد	$\nu$	هرتز	$s^{-1}$

جدول (7)  
الحروف الأبجدية اليونانية المستخدمة في الكتاب

الرمز	الحرف	الرمز	الحرف	الرمز	الحرف
$\rho$	رو	L	أيوتا	a	ألفا
$\sigma$	سيجما	K	كابا	$\beta$	بيتا
$\tau$	تاو	$\lambda$	لامبدا	$\gamma$	جاما
$\upsilon$	أبسيلون	$\mu$	ميو	$\delta$	دلتا
$\phi$	فاي	$\nu$	نيو	$\varepsilon$	إبسيلون
$\chi$	كاي	$\xi$	زي	$\zeta$	زيتا
$\psi$	إبسي	o	أميكرون	$\eta$	إيتا
$\omega$	أوميغا	$\pi$	باي	$\theta$	ثيتا

جدول (8)  
اللوغاريتمات

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0654	0682	0719	0755
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3929	3945	3962
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4465
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325
43	6335	6345	6355	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7453	7443	7451	7459	7466	9474
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627
58	7634	7642	7694	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7893	7864
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8289
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8328
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538
90	9592	9574	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996

## المراجع العربية

- (1) الكيمياء الفيزيائية جوردين م. باور ، الدار الدولية للنشر والتوزيع، دار ماكجروهيل للنشر 1990 ، ص 190-347 (الديناميكا الحرارية) ص 351-375 قاعدة الصنف.
- (2) الحرارة والديناميكا الحرارية تأليف مارك و. ريمانسكى وريتشارد هـ ديتمان، دار ماكجروهيل للنشر ، جمهورية مصر العربية – القاهرة 1981 .
- (3) أسس الكيمياء العامة د. عباس عباس العوضى وآخرون 1988 .
- (4) أساسيات الكيمياء الفيزيائية – أسئلة ومسائل محلولة – د. حسن أحمد شحاتة، د. محمد فكرى الهادى – دار النشر للجامعات – 2002 م .

## المراجع الأجنبية

- (1) J.T. Andrews and E. F. Westrum, J. Chem. Thermodynamics, 2, 245(1970).
- (2) H. Reiss, Methods of thermodynamics, (New York. Blaisdell Publico, 1965); pp.22, 71.
- (3) E.D. Eastman and W. C. McGavock, J. Am. Chem. Soc., 59, 145 (1937); E. D. West, J. Am. Chem. Soc., 81, 29 (1979) .
- (4) R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, (London; Cambridge University) Press, (1940), p. 224.
- (5) D. Deklerk, M. J. Steenland, and C. J. Gorter, Physica, 16, 571 (1950) J. Am. Chem. Soc. 49, 1870 (1927) .
- (6) Basic Chemical Thermodynamics (2nd ed.) E. B. Smith, Oxford University Press, 1977.
- (7) Elementary Chemical Thermodynamics, B. H. Mahan; Benjamin, New York, 1963.
- (8) An introduction to chemical thermodynamics E. F. Gaidin, Darendon Press, Oxford, 1961.

- (9) Chemical thermodynamics J. Klotz. and R. M. Rosenberg, Benjamin, New York, 1972.
- (10) Thermodynamics G. N. Lewis and M. Randall, revised by K. S. Ditzer and L. Browner, McGraw-Hill, New York, 1961.
- (11) Chemical Thermodynamics, M. L. McGlashan, Academic Press, London, 1979.
- (12) Thermodynamic, E.A. Guggenheim, North Holland, Amsterdam, 1967.
- (13) Introduction to phase Transitions and critical phenomenon, H. E. Stanley; Clarendon Press, Oxford, 1971.
- (14) Textbook of physical chemistry -samuel lasstone, published by Macmillan press Ltd 1972, pp. 181.
- (15) Applied physical chemistry, C. Heald and A, C.K. Smith English Language Book Society and Macmillan 1982, 1982 pp. 17 - 51.
- (16) L. K. Sharma, Physical Chemistry 1990.
- (17) G. N. Alekseev, "Energy and Entropy". Mir Publishers, Moscow, 1986.
- (18) V. V. Sychev, "The differential equations of thermodynamics, Mir Publishers, Moscow, 1983.
- (19) Gordon M. Barrow, "Physical Chemistry", Second Edition, Tosho Printing Co., LTD, Tokyo, Japan.

رقم الإيداع: ٢١٠٨٢ / ٢٠٠٢
الترقيم الدولي، ISBN 977-293-161-3





ن: 4281/2 تاریخ استلام: 14/6/2005



Bibliotheca Alexandrina



0478549



المكتبة  
الوطنية  
والأرشيف  
مصر

www.nahdetmisr.com



مكتبة الدار العربية للكتاب